МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

СПРАВОЧНИК

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

СПРАВОЧНИК

Издание второе,
переработанное и дополненное

Под редакцией
канд. техн. наук Ю. Л. ПЛИНЕРА



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ», 1988

УДК 658.562:669.1(083)

Ю. Л. ПЛИНЕР, В. И. ВИННИК, Н. Г. СЕМЕНКО,
И. В. СОКОЛОВА, Л. В. ВАСИЛЕВСКАЯ, М. П. ПЫРИНА,
А. Я. САМОХИНА

Рецензент канд. техн. наук *Г. И. Фридман*

УДК 658.562:669.1(083)
Метрологическое обеспеченне контроля состава материалов черной металлургии. Справ. изд./Плинер Ю. Л., Винник В. И., Семенко Н. Г. и др. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1988. 288 с.

Во втором издании (первое — в 1981 г.) приведен обзор общеметрологических терминов и определений. Изложены основные положения нормативно-технических документов и научно-методических разработок, распространяющихся на метрологическое обеспечение качества работы аналитических лабораторий предприятий черной металлургии. Подробно изложен порядок и методики разработки стандартных образцов предприятий, описаны государственные испытания и поверка средств измерений.

Для инженерно-технических работников химико-аналитических н метрологических служб предприятий и организаций металлургической, машиностроительной н других отраслей промышленности. Ил. 2. Табл. 63. Библиогр. список 56 назв.

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ
Юрий Львовнч Плниер, Валентин Иванович Вниник,
Нникола Григорьевич Семенко и др.

СПРАВОЧНИК

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Редактор издательства **Л. М. Гордои**
Художественный редактор **Ю. И. Смурыгин**
Технический редактор **В. М. Курпяева**
Корректор **Г. Ф. Лобанова**

ИБ № 3378

Сдаио в иабор 13.08.87 Подписано в печать 18.11.87 Т-24016
Формат бумаги 84×108¹/₃₂ Бумага типографская кн. жури.
Гарнитура лнтературная Печать высокая Усл. печ. л. 15,12
Усл. кр.-отт. 15,12 Уч.-изд. л. 17,32 Тираж 6000 экз.
Заказ № 263 Цеиа 1 р. 20 к. Изд. № 1656

Ордена Трудового Красиого Знамени издательство «Металлургия»,
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденскнй пер., д. 14

Подольский фнлиал ПО «Периодика» Союзполнграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговлн, 142110, г. Подольск, ул. Кнрова, д. 25

М $\frac{2601000000-018}{040(01)-88}$ 23—88

ISBN 5—229—00026—0

© Издательство «Металлургия», 1988

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 7

1. Структура метрологической службы по стандартным образцам и измерениям химического состава 10

1.1. Государственная служба стандартных образцов 10
1.2. Метрологическая служба Министерства черной металлургии СССР 12

2. Метрологические термины и определения 14

2.1. Физические величины и их единицы 15
2.2. Измерения 19
2.3. Средства измерений 20
2.4. Параметры и свойства СИ 21
2.5. Качество измерений 23
2.6. Эталоны, образцовые и рабочие СИ 29
2.7. Стандартные образцы состава веществ и материалов 30
2.8. Метрологическое обеспечение 32

3. Погрешность химико-аналитических измерений, оценка и контроль их значений 34

3.1. Источники погрешностей химико-аналитических измерений 34
3.1.1. Методические погрешности 36
3.1.2. Инструментальные погрешности 37
3.1.3. Погрешности градуировки СИ 38
3.2. Экспериментальная оценка случайных погрешностей химико-аналитических измерений 39
3.2.1. Методика оценки погрешностей результатов измерений по одной серии экспериментальных данных 42
3.2.2. Примеры оценки погрешностей по одной серии результатов измерений 43
3.2.3. Методика оценки погрешностей результатов измерений по ряду серий экспериментальных данных 44
3.2.4. Примеры оценки погрешностей по ряду серий результатов измерений 47
3.2.5. Методика оценки концентрационной зависимости случайной погрешности результатов измерений 50
3.2.6. Пример оценки концентрационной зависимости случайной погрешности результатов измерений 52
3.3. Показатели точности среднего результата измерений 54
3.4. Оперативный контроль точности среднего результата измерений 56
3.4.1. Контроль на основе измерений аттестованных характеристик СО 57
3.4.2. Контроль на основе применения метода добавок 59
3.5. Статистическое регулирование точности ряда результатов измерений 60
3.6. Показатели точности совокупности результатов химико-аналитических измерений 63
3.7. Точность аналитического контроля материалов черной металлургии 68
3.7.1. Химический анализ черных металлов 70
3.7.2. Спектральный анализ черных металлов 74
3.7.3. Химический анализ ферросплавов 77
3.7.4. Химический анализ железорудного сырья 80

3.7.5. Нормы точности аналитнческого контроля черных металлов 81
3.8. Погрешность опробовання ферросплавов, железных и марганцевых руд 88
3.8.1. Нормы точности опробовання ферросплавов, железных и марганцевых руд 89
3.8.2. Порядок аттестацин методик опробования ферросплавов 92

4. Разработка и примеиеиие государствеииых стаидартных образцов 96

4.1. Порядок разработки и применения ГСО 96
4.2. Основные этапы разработки ГСО 99
4.2.1. Отбор нсходной заготовки 99
4.2.2. Измельченне хрупких материалов 100
4.2.3. Измельчение вязких матерналов 102
4.2.4. Усреднение дисперсных материалов 102
4.2.5. Обработка материала монолитных ГСО 103
4.2.6. Оценка однородности ГСО состава дисперных материалов 104
4.2.7. Порядок проведения межлабораторного эксперимента 108
4.2.8. Установление значений аттестуемых характеристнк ГСО на основе проведения межлабораторного эксперимента 111
4.3. Структура отраслевой системы СО состава материалов черной металлургии 116
4.4. Порядок утверждения, регистрации, учета и продления срока действия ГСО 128
4.5. Порядок расчета потребности в ГСО для химического анализа 138
4.6. Порядок оформления заказа на получение ГСО химического состава материалов черной металлургии 142

5. Порядок и методики разработки стаидартиых образцов предприятий 143

5.1. Метрологические функцин СОП 143
5.2. Стадии разработки СОП 144
5.3. Порядок изготовления материала СОП и нсследования его однородности 145
5.4. Методика исследования однородности дисперсного материала СОП 146
5.5. Пример исследования однородности дисперсного матернала СОП 147
5.6. Методика исследования однородности монолитного материала СОП 148
5.7. Примеры исследования однородности монолитного материала СОП 152
5.8. Порядок установления значений аттестуемых характеристик СОП 156
5.9. Методика установления значений аттестуемых характеристик СОП 157
5.10. Пример установления значений аттестуемых характеристик СОП 160
5.11. Методика установления аттестуемых характеристик СОП на основе спектроаналитических измерений 163
5.12. Порядок нсследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП 164

5.13. Методика исследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП 165
5.14. Пример исследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП 168
5.15. Порядок оформления результатов изготовления, исследования и аттестации СОП 169
5.16. Построение, содержание и изложение свидетельства на СОП 170
5.16.1. Построение свидетельства 170
5.16.2. Содержание свидетельства 170
5.16.3. Изложение свидетельства 171
5.17. Порядок проведения метрологической экспертизы, утверждения, регистрации и учета СОП 173
5.18. СОП аналитических сигналов (СОП АС) 176
5.18.1. Аттестация и применение СОП АС 176
5.18.2. Расчет потребности в СОП для коитроля стабнльности градуировочной характеристики СИ 177

6. Метрологнческий контроль методнк и средств измерений химического состава материалов черной металлургин на осиове прнменення стандартных образцов 178

6.1. Особеиности и основные этапы метрологического обеспечения измерений химического состава материалов черной металлургии 178
6.2. Порядок и содержание метрологической аттестации МВН и НСИ химического состава 184
6.3. Методическая схема аттестации МВИ и НСИ 194
6.3.1. Оценка точности измереиий при аттестации МВИ 195
6.3.1.1. Порядок выполнения измерений 197
6.3.1.2. Оцеика точности измереиий химнческими МВИ 198
6.3.1.3. Оценка точности измереиий сравнительными МВИ 199
6.3.2. Оценка метрологических характеристик НСИ 200
6.3.2.1. Порядок выполнения измерений 200
6.3.2.2. Оценка сходимости измерений 200
6.3.2.3. Оценка воспроизводимости измерений 201
6.3.2.4. Форма и пример заполнения протокола метрологической аттестации находящихся в обращении НСИ 202
6.3.2.5. Форма и пример заполнения свидетельства о метрологической аттестации НСИ 203
6.4. Контроль реактивов на базе применеиия ГСО 204
6.5. Приготовление смесей (растворов) для аттестацин МВИ 206

7. Аттестация аиалитических лабораторий 209

7.1. Цели и задачи аттестации 209
7.2. Порядок организации, проведения и оформления результатов аттестации 210
7.3. Порядок подготовки аналитической лаборатории к аттестации 216
7.3.1. Требования к СИ химического состава 217
7.3.2. Требования к МВИ химического состава 225
7.3.3. Внешний и внутренний контроль качества работы аналитических лабораторий 228
7.4. Перечень документации, представляемой на аттестацию 234

8. **Государственный иадзор за стаидартами и средствами измерений** 237

8.1. Задачи и функции органов государственного надзора 237
8.2. Государственный метрологический надзор 241
8.3. Порядок проведения проверок качества промышленной продукции органами государственного надзора.

Рекомендуемый библиографический список 252
Приложение 1. Значение фуикции $\Phi(U_{кр})$ 255
Приложение 2. Критические значения t-критерия (двустороний критерий) 259
Приложение 3. Критические значения F-критерия (односторониий критерий) 259
Приложение 4. Критические значения G-критерия 263
Приложение 5. Критические значения χ^2-критерия (одиостороиний критерий) 265
Приложение 6. Критические значения коэффициента корреляции r (двустороиний критерий) 267
Приложение 7. Параметры распределения размахов в зависимости от объема выборки 268
Приложение 8. Методы аттестационного анализа ГСО состава черных металлов 270
Приложение 9. Критические значения T-критерия (односторониий критерий) 287
Приложение 10. Коэффициенты γ_{N-j}, используемые при проверке гипотезы о нормальном распределении средних результатов измерений состава с помощью W-критерия 287
Приложение 11. Критические значения W-критерия 288

ПРЕДИСЛОВИЕ

В решениях XXVII съезда Коммунистической партии Советского Союза содержится требование приложить максимум усилий для коренного улучшения качества продукции и качества всей работы, для чего необходима предельная мобилизация сил всех предприятий, всех звеньев управления при опоре на современные достижения науки и техники. Возможности повышения качества металлопродукции неразрывно связаны с повышением требований к достоверности результатов аналитического контроля.

Поэтому получение измерительной информации о химическом составе сырья и готовой продукции все более становится одним из специфических направлений производственной деятельности, без которого невозможно обеспечить стабильность технологических процессов и требуемое качество выпускаемой продукции, а также наиболее эффективное использование ее в народном хозяйстве. Предприятия, контролирующие химический состав черных металлов, в настоящее время используют тысячи автоматизированных измерительных систем и других высокопроизводительных установок, основанных на физических и физико-химических процессах измерений химического состава и позволяющих согласовать продолжительность аналитического контроля с требованиями технологического цикла современного металлургического производства.

Широкое внедрение инструментальных методов измерений состава привело к принципиальному изменению роли классических методик химического анализа в установлении качества металлопродукции. Из основного, практически единственного, источника измерительной информации для входного контроля, маркировки готовой продукции и контроля технологических процессов они все более превращаются в средство решения особо важных задач и разрешения конфликтных ситуаций, уступив свое первоначальное назначение высокопроизводительным инструментальным («сравнительным») методам. В то же время, по мере возрастания роли инструментальных методов в непосредственном выполнении технических измерений состава производственных проб систематически расширяются функции классических методов химического анализа и стандартных образцов состава в области метрологического обеспечения результатов сравнительных измерений, а

следовательно, значительно возрастают число и значение метрологических задач, которые требуется решать в рамках химико-аналитических лабораторий отрасли.

Как показал опыт, подобные задачи могут быть решены только при постоянном взаимодействии организаций Госстандарта, ведомственных служб, метрологических и аналитических подразделений промышленных предприятий. Поэтому для организации такого взаимодействия ИСО ЦНИИчермета и Свердловским филиалом ВНИИМ[1] была разработана целевая «Программа работ по метрологическому обеспечению измерений химического состава материалов черной металлургии на базе применения стандартных образцов (1978—1985 гг.)». Выполнение заданий целевой программы (в основном, после выхода первого издания настоящего справочника) позволило создать систему так называемого метрологического контроля, представляющего собой установление и применение комплекса положений и правил, определяющих организацию и методику проведения работ по оценке соответствия точности измерений химического состава установленным требованиям на основе применения: а) системы стандартных образцов, обеспечивающей получение необходимой для метрологического контроля информации о фактической точности измерений и б) взаимоувязанных норм и контрольных нормативов для сопоставления фактической точности измерений с требуемой.

В ходе выполнения целевой программы проведен ряд научно-исследовательских работ по проблемам обеспечения единства и точности измерений химического состава как важнейшей составной части метрологического обеспечения металлургического производства, практически полностью обновлена отраслевая нормативно-техническая документация, распространяющаяся на измерения химического состава черных металлов непосредственно в заводских условиях, повышена квалификация в области метрологического обеспечения свыше 500 сотрудников заводских лабораторий и т. д. Важнейшим результатом выполнения целевой программы явилась аттестация химико-аналитических подразделений всех металлургических предприятий и организаций Минчермета СССР с целью установления и

[1] В 1986 г. этот институт преобразован во Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии стандартных образцов (ВНИИМСО).

правового подтверждения выполнения измерений с требуемой точностью.

Появление новых научно-методических разработок в области метрологического обеспечения измерений химического состава наряду с возрастанием требований к контролю продукции, потребовало несколько изменить содержание предлагаемого читателю справочника: по сравнению с первым изданием в нем уделено значительно больше внимания нормированию точности измерений химического состава материалов черной металлургии, контролю за достоверностью измерений в аналитических лабораториях отрасли, их аттестации и т. д.

Следует подчеркнуть, что непосредственное применение положений, излагаемых в справочнике, допустимо только на предприятиях и в организациях Минчермета СССР; возможность распространения этих положений на деятельность аналитических лабораторий других министерств и ведомств должна согласовываться ведомственной метрологической службой с соответствующими органами Госстандарта, так как помимо учета специфики аналитических работ в той или иной области внедрение метрологического контроля требует предварительного решения большой группы вопросов технического и организационного характера. Среди этих вопросов на первое место выдвигается разработка стандартных образцов предприятий (или отраслевых) для индивидуальной градуировки измерительных установок инструментального анализа, которые по химическому составу и физико-химическим свойствам должны полностью соответствовать контролируемым объектам.

В приложении к справочнику указаны номера аттестатов на методики отраслевого применения, которые используют для аттестации стандартных образцов, а также для контроля готовой продукции (до разработки соответствующих государственных стандартов).

Как и в предыдущем издании, по основным вопросам, включенным в справочник, приведен список рекомендуемой литературы, содержащий как использованные авторами источники, так и публикации, которые дают возможность более глубоко ознакомиться с рассматриваемыми положениями, обоснованием принятых критериев, выводами формул и т. д.

Авторы надеются, что предлагаемый читателю справочник может оказаться полезным для работников металлургических предприятий и научно-исследовательских организаций.

1 СТРУКТУРА МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ И ИЗМЕРЕНИЯМ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

1.1. Государственная служба стандартных образцов

Основные задачи и организационные основы государственной службы СО изложены в руководящем документе РД 50—154—79. Государственная служба СО (ГССО) является составной частью государственной метрологической службы и представляет собой систему координированной деятельности предприятий и организаций, связанных с созданием и применением СО как средств метрологического обеспечения народного хозяйства. Главной задачей ГССО является обеспечение единства измерений путем разработки, производства, аттестации и внедрения СО. ГССО функционально объединяет организации и подразделения, относящиеся к государственной и ведомственной метрологическим службам.

К организациям и подразделениям государственной метрологической службы, объединяемым ГССО, относятся: Главный центр государственной метрологической службы (ВНИИМС), Главный центр СО (ВНИИМСО), главные центры и центры государственных эталонов и органы государственной метрологической службы в союзных республиках. К организациям и подразделениям ведомственных служб относятся: уполномоченный орган министерства (ведомства), головные и базовые организации по СО, задачи, обязанности и права которых определены РД 50—155—79. Специализацию главных центров и центров государственных эталонов и органов государственной метрологической службы в союзных республиках в области разработки СО устанавливает Госстандарт, а головных и базовых организаций отрасли — соответствующие министерства. В рамках ГССО основные функции этих организаций регламентируют следующим образом.

Госстандарт обеспечивает развитие ГССО, определяет основные направления ее развития и технико-экономические основы обеспечения страны СО; координирует деятельность министерств в области ГССО; издает основополагающие нормативно-технические документы, инструкции, методические указания и иные акты, обязательные для всех министерств, предприятий и организаций в

части их деятельности по осуществлению ГССО; утверждает и допускает к применению в СССР государственные СО веществ и материалов по представлению Главного центра СО; осуществляет руководство разработкой годовых и перспективных планов работ по ГССО как части планов государственной стандартизации; разрабатывает межотраслевые программы метрологического обеспечения на основе применения СО; руководит планированием работ по созданию СО в рамках международного сотрудничества; осуществляет через территориальные органы государственный надзор за метрологическим обеспечением измерений состава и свойств веществ и материалов на основе применения СО предприятиями и организациями; утверждает по согласованию с ведомством типовые положения о головных и базовых организациях по СО; осуществляет общее руководство и координацию деятельности организаций государственной и ведомственных служб в работах по анализу состояния метрологического обеспечения измерений свойств веществ и материалов с целью планирования развития ГССО; осуществляет общее руководство и координацию деятельности функциональных подразделений ГССО в работах по международному сотрудничеству в области метрологии.

Главный центр СО осуществляет научно-методическое руководство ГССО, определяет основные направления развития и стандартизации метрологического обеспечения измерений состава и свойств веществ и материалов на основе применения СО; разрабатывает научные основы и общие метрологические вопросы изготовления, исследования, аттестации и применения СО; разрабатывает проекты основополагающих нормативно-технических документов, относящихся к ГССО, издает методические указания и другие инструктивные документы, обязательные для всех функциональных подразделений ГССО; координирует деятельность всех функциональных подразделений ГССО по планированию разработки и выпуска СО, в том числе в рамках международного сотрудничества; представляет в Госстандарт проекты сводных годовых и перспективных планов работ по осуществлению функций ГССО, проводит экспертизу и аттестацию государственных СО, представляет заключения по ним на утверждение Госстандартом и ведет раздел «Стандартные образцы» Государственного реестра СИ, прошедших государственные испытания.

Главные центры и центры государственных эталонов осуществляют разработку, исследование и аттестацию СО веществ и материалов в соответствии со специализацией, анализ состояния измерений состава и свойств веществ и материалов.

Органы государственной метрологической службы в союзных республиках осуществляют государственный надзор за применением СО предприятиями и организациями для метрологического обеспечения измерений состава и свойств веществ и материалов на основе применения СО.

Министерства (ведомства) руководят деятельностью ведомственных метрологических служб по созданию СО; создают по согласованию с Госстандартом и обеспечивают развитие головных и базовых организаций по СО, определяют их специализацию; утверждают по согласованию с Госстандартом положения о головных и базовых организациях; разрабатывают и представляют в Госстандарт предложения к проектам планов государственной стандартизации по разработке и выпуску СО; утверждают нормативно-технические документы по разработке, аттестации, утверждению, регистрации и применению СО.

1.2. Метрологическая служба Министерства черной металлургии СССР

Метрологическая служба Министерства черной металлургии СССР организована приказом Министерства черной металлургии СССР от 22 мая 1978 г. № 411 в соответствии с постановлением Центрального Комитета КПСС и Совета Министров СССР от 10 ноября 1970 г. № 937 «О повышении роли стандартов в улучшении качества выпускаемой продукции» и постановлением Госстандарта от 9 ноября 1976 г. № 2503 о введении в действие ГОСТ 1.25—76 «Государственная система стандартизации. Метрологическое обеспечение. Основные положения».

Метрологическую службу отрасли возглавляет главный метролог министерства. В состав ее входят ответственные за работу по метрологическому обеспечению в Минчермете УССР, всесоюзных промышленных объединениях и управлениях; головная центральная организация метрологической службы; головные организации метрологической службы по отдельным видам измерений;

базовые организации метрологической службы; центральные лаборатории метрологии на предприятиях отрасли (начальник лаборатории метрологии является главным метрологом предприятия). Головной центральной организацией метрологической службы отрасли определен Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина (ЦНИИчермет). Для выполнения задач, возлагаемых на головную центральную организацию, в ЦНИИчермете создана отраслевая лаборатория стандартизации и метрологии, руководитель метрологического подразделения которой является заместителем главного метролога Минчермета СССР.

Основными задачами метрологической службы отрасли являются:

— обеспечение единства и требуемой точности измерений, повышение уровня и развитие техники измерений и испытаний на предприятиях и в организациях министерства;

— методическое руководство, координация и осуществление работ по метрологическому обеспечению производства продукции, выпускаемой предприятиями министерства, и разработки новых видов продукции;

— внедрение современных методов и средств измерений, испытаний и контроля на предприятиях и в организациях министерства;

— планирование разработки и выпуска, а также проведение государственных испытаний разрабатываемых и выпускаемых в отрасли СИ;

— обеспечение поверки и организации ремонта СИ, осуществление ведомственного контроля за их состоянием и применением, за соблюдением метрологических правил, требований и норм на предприятиях и в организациях министерства;

— разработка и внедрение стандартов Государственной системы обеспечения единства измерений;

— проведение метрологической экспертизы проектов стандартов и технических условий, технологической и конструкторской документации;

— взаимодействие с Госстандартом и его органами по вопросам метрологического обеспечения.

Разработку и контроль за выполнением плана метрологического обеспечения и организационно-технических мероприятий, направленных на соблюдение единства измерений и повышение технического уровня СИ, осуще-

ствляют главный метролог министерства и ответственные за работы по метрологическому обеспечению в Минчермете УССР, всесоюзных промышленных объединениях и управлениях.

Структурные подразделения метрологической службы отрасли осуществляют следующие функции:

Головная центральная организация метрологической службы — планирование и методическое руководство работами головных организаций по отдельным видам измерений, базовых организаций и метрологических служб предприятий и организаций; подготовку и представление в министерство обобщенных материалов и предложений по совершенствованию метрологического обеспечения отрасли.

Головные организации метрологической службы по отдельным видам измерений — обеспечение единства методов и должного технического уровня СИ по закрепленным видам измерений. Головной организацией метрологической службы Минчермета СССР по измерениям химического состава металлов и сплавов и СО является Институт стандартных образцов (ИСО) ЦНИИчермета. Метрологическое обеспечение измерений массовой доли газов в сталях, а также автоматизированных измерительных систем возложено на Отдел центральных лабораторий ЦНИИчермета.

Базовые организации метрологической службы — организационно-методическое руководство прикрепленными к ним предприятиями и организациями; подготовку и представление во всесоюзные промышленные объединения и головную центральную организацию метрологической службы обобщенных материалов и предложений по совершенствованию метрологического обеспечения.

Метрологические лаборатории предприятий и организаций — метрологическое обеспечение технологических процессов и контроля качества выпускаемой продукции.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Метрологией называют науку об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности. К метрологии относятся: общая теория измерений, единицы физических величин,

методы и средства измерений, методы определения точности измерений, основы обеспечения единства измерений и единообразия средств измерений, эталоны и образцовые средства измерений, методы передачи размеров единиц от эталонов или образцовых средств измерений рабочим средствам измерений.

В практике обеспечения единства измерений, в том числе измерений химического состава, важное место занимает использование положений законодательной метрологии, т. е. раздела, включающего комплекс взаимосвязанных и взаимообусловленных правил, требований и норм, а также другие вопросы, нуждающиеся в регламентации и контроле со стороны государства и направленные на обеспечение единства измерений и единообразия средств измерений. Термины и определения основных понятий метрологии устанавливает ГОСТ 16263—70 и другая нормативно-техническая документация Госстандарта. Ниже рассмотрены термины и определения, представляющие наибольший интерес для измерений химического состава.

2.1. Физические величины и их единицы

Под физической величиной в метрологии понимают свойство, общее в качественном отношении многим физическим объектам (физическим системам, их состояниям и происходящим в них процессам), но в количественном отношении индивидуальное для каждого объекта. Индивидуальность в количественном отношении следует понимать в том смысле, что свойство может быть для одного объекта в определенное число раз больше или меньше, чем для другого. Примеры физических величин: масса, время, объем, давление, работа некоторой силы и т. д. Для измерений химического состава важно, что термин «физическая величина» допускает широкое толкование, включая и такую характеристику, как химический состав, так как для сравнения его количественного содержания в разных объектах требуется применение физических методов. Это условие выполняется во всех разновидностях количественного анализа.

В качестве краткой формы вместо термина «физическая величина» можно использовать термин «величина» в тех случаях, когда исключена возможность различного толкования этих терминов. Не следует применять термин «величина» для выражения только количественной

величины рассматриваемого свойства, например писать «величина массы», «величина объема», «величина давления» и т. д., так как эти свойства (масса, объем, давление) сами являются величинами. В этих случаях следует использовать термин «размер величины».

Размер физической величины — это количественное содержание в данном объекте свойства, соответствующего понятию «физическая величина», а значение физической величины — ее оценка в виде некоторого числа принятых для данной физической величины единиц. Например, 12 кг — значение массы тела. Отвлеченное число, входящее в значение физической величины (в приведенном примере 12), называют числовым значением. Принципиальная разница между понятиями «размер величины» и «значение величины» заключается в том, что размер величины существует объективно независимо от того, знаем мы его или нет, а значение величины представляет его выражение при помощи любой из единиц данной величины. Для числового значения характерно его изменение при использовании другой единицы, тогда как размер физической величины остается неизменным. Под истинным значением физической величины в метрологии понимают такое ее значение, которое идеальным образом отражает размер соответствующей величины. Действительным значением физической величины называют ее значение, найденное экспериментально и настолько приближающееся к истинному значению, что для данной цели может быть использовано вместо него.

Системой физических величин называют совокупность основных и производных величин, где основные физические величины выбраны произвольно в качестве независимых, а производные выражаются через основные с помощью уравнений связи, отражающих физические законы.

Размерность величины представляет собой произведение символов основных величин, возведенных в соответствующие степени, в котором коэффициент пропорциональности принят равным единице. Величины, для которых показатели степени в формуле размерности равны нулю, называются безразмерными физическими величинами. Величина, безразмерная в одной системе единиц, может иметь размерность в другой системе единиц. Разновидностью безразмерных величин являются широко распространенные при научных и технических измерениях относительные величины, представляющие

собой отношение определенной физической величины к одноименной физической величине, принимаемой за исходную (например, относительные атомные и молекулярные массы химических элементов, выраженные по отношению к одной двенадцатой массы углерода ^{12}C).

Аналогично системе физических величин формируется система единиц физических величин. Единица физической величины — это физическая величина, которой по определению присвоено числовое значение, равное 1. Этот термин применяется также для обозначения единицы, входящей множителем в значение физической величины. Единицы некоторой величины могут различаться по своему размеру (например, единицы длины метр, фут и дюйм). Под системой единиц физических величин понимают совокупность основных и производных единиц, относящихся к некоторой системе величин и образованных в соответствии с принятыми принципами.

Основной называют единицу физической величины, выбранной произвольно при построении системы единиц, а производной — единицу, образуемую по определяющему эту единицу уравнению из других единиц, входящих в данную систему единиц физических величин. Системной называют основную или производную единицу системы единиц, а внесистемной — единицу, не входящую ни в одну из систем единиц (например, системная единица массы — килограмм, внесистемная — тонна). Кратная (дольная) единица физической величины — единица, в целое число раз бóльшая (меньшая) системной или внесистемной единицы. Для наименования десятичных кратных и дольных единиц используют соответствующие приставки (например, 10^{18} — экса, 10^{6} — мега, 10^{3} — кило, 10^{-1} — деци, 10^{-2} — санти, 10^{-3} — милли, 10^{-6} — микро, 10^{-16} — атто).

В связи с тем, что наименование основной единицы «килограмм» содержит приставку «кило», для образования кратных и дольных единиц массы используется дольная единица грамм (0,001 кг) и приставки надо присоединять к слову «грамм»: например, миллиграмм (мг) вместо микрокилограмм (мккг). Дольную единицу массы «грамм» допускается применять и без присоединения приставок.

Обобщением различных систем для всех областей измерения явилась принятая в 1960 г. XI Генеральной конференцией по мерам и весам и уточненная в дальнейшем Международная система единиц СИ (*SI — System*

International). В основу ее положены шесть основных единиц — длины (метр), массы (килограмм), времени (секунда), силы электрического тока (ампер), термодинамической температуры (кельвин), силы света (кандела) — и две дополнительные, определяемые через единицу длины: единица плоского угла (радиан) и единица телесного угла (стерадиан). В 1971 г. в Международную систему единиц впервые включена основная единица, непосредственно связанная с исследованием состава вещества — единица количества вещества «моль». Моль — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде ^{12}C массой 0,012 кг. При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы; это могут быть атомы, молекулы, ионы и другие частицы или специфицированные группы частиц. С 1 января 1982 г. введен стандарт Государственной системы обеспечения единства измерений ГОСТ 8.417—81 (СТ СЭВ 1052—78) «Единицы физических величин», который устанавливает обязательное применение Международной системы единиц.

В ГОСТ 8.417—81 включены следующие производные единицы величин, выражаемых через количество вещества:

1. Единица молярной массы, равная молярной массе вещества, имеющего при количестве вещества 1 моль массу 1 кг (обозначение кг/моль).

2. Единица молярного объема, равная молярному объему вещества, занимающего при количестве вещества 1 моль объем 1 м^3 (обозначение — м^3/моль).

3. Единица молярной внутренней энергии, равная молярной внутренней энергии вещества в количестве 1 моль, внутренняя энергия которого равна 1 Дж (обозначение — Дж/моль). Молярная энтальпия, химический потенциал и химическое сродство также выражаются в джоулях на моль.

4. Единица молярной теплоемкости, равная молярной теплоемкости вещества, имеющего при количестве вещества 1 моль теплоемкость 1 Дж/К [обозначение — Дж/(моль·К)]. В этих же единицах выражается молярная энтропия.

5. Единица молярной концентрации, равная молярной концентрации вещества в растворе, при которой в объеме раствора 1 м^3 содержится количество растворенного вещества, равное 1 моль (обозначение — моль/м^3).

6. Единица удельной адсорбции, равная удельной адсорбции, при которой вещество массой 1 кг адсорбирует другое вещество в количестве 1 моль (обозначение — моль/кг).

Перечисленные выше производные единицы Международной системы единиц находят применение в химической технологии, термодинамических расчетах и в других областях науки и техники, где результаты измерений или расчетов непосредственно связаны с молем или производными от него единицами.

В соответствии с ГОСТ 8.417—81 к применению допускаются единицы относительных и логарифмических величин, такие как процент (%), миллионная доля (млн$^{-1}$ или *ppm*) и др. Результат количественного анализа, как правило, представляют в виде выраженного в процентах отношения массы определяемого компонента, установленной в пробе, к общей массе этой пробы (значение массовой доли, содержания или концентрации определяемого компонента в пробе). Для малых содержаний компонентов результат количественного анализа все чаще выражают как число частиц данного компонента в одном миллионе всех частиц, присутствующих в пробе.

2.2. Измерения

Под измерением понимают установление значений физической величины опытным путем с помощью специальных технических средств, называемых средствами измерений. Во всех случаях в результате измерений получают значение измеряемой физической величины. То же значение может быть найдено другим путем (например, в результате расчетов, не связанных с экспериментом); в этом случае говорят не об измерении, а об определении значения физической величины. Наблюдение при измерении — экспериментальная операция, выполняемая в процессе измерений, в результате которой получают одно значение из группы значений величины, подлежащих совместной обработке для получения результата измерений. В практике измерений химического состава аналогичную смысловую нагрузку имеет термин «параллельные определения (измерения)».

Измерения называют прямыми, если искомое значение величины находят непосредственно из опытных данных, и косвенными, если искомое значение величины по-

лучают на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, подвергаемыми прямым измерениям. Методами непосредственной оценки измеряют, например, силу тока (амперметрами), расход (расходомерами), давление (манометрами) и т. д.; примером косвенных измерений является измерение температуры с помощью термопары на основе зависимости электродвижущей силы от температуры. Информацию о значениях измеряемых физических величин называют измерительной информацией, а сигнал, функционально связанный с измеряемой физической величиной, — сигналом измерительной информации.

Принцип измерений — это совокупность физических явлений, на которых основаны измерения, а метод измерений — совокупность приемов использования принципов и средств измерений. Методикой выполнения измерений (МВИ) называют совокупность метода, процедуры и условий подготовки и проведения измерений, а также правил обработки результатов измерений, необходимых для выполнения данного измерения.

2.3. Средства измерений

Техническое средство, используемое при измерениях и имеющее нормированные метрологические свойства (характеристики), называется средством измерений (СИ). Согласно ГОСТ 8.009—84 СИ — средство, предназначенное для измерений, вырабатывающее сигнал (показание), несущий информацию о значении измеряемой величины, или воспроизводящее величину заданного (известного) размера. К СИ относятся меры, стандартные образцы, измерительные приборы, измерительные установки, измерительные системы, а также измерительные преобразователи и принадлежности, которые не могут применяться самостоятельно, но служат для расширения диапазона измерений, повышения точности измерений, передачи результатов измерений на расстояние и обеспечения техники безопасности в процессе измерения.

Мерой называют СИ, предназначенное для воспроизведения физической величины заданного размера (гири, линейки, генераторы колебаний стабильной частоты и т. д.). Мера, воспроизводящая физическую величину одного размера, является однозначной, а воспроизводящая ряд одноименных величин различного размера — многозначной. Набор мер — это специально подобранный ком-

плект мер, применяемых не только по отдельности, но и в различных сочетаниях с целью воспроизведения ряда одноименных величин различного размера. Классические примеры наборов мер — наборы гирь, магазины емкостей и т. д.

Измерительный прибор — СИ, предназначенное для выработки сигнала измерительной информации в форме, доступной для непосредственного восприятия оператором. В зависимости от формы представления измерительной информации измерительные приборы относятся к показывающим, регистрирующим, самопишущим или печатающим. К измерительным преобразователям относятся СИ, предназначенные для выработки сигнала измерительной информации в форме, удобной для передачи, дальнейшего преобразования, обработки и (или) хранения, но не поддающейся непосредственному восприятию оператором.

Измерительной установкой называют совокупность функционально объединенных СИ (мер, измерительных приборов и измерительных преобразователей) и вспомогательных устройств, образующих единый конструктивный и функциональный комплекс, служащий для измерения одной или нескольких величин. Измерительная система — это совокупность СИ (мер, измерительных приборов и измерительных преобразователей) и вспомогательных устройств, соединенных между собой каналами связи, которая предназначена для выработки сигналов измерительной информации в форме, удобной для автоматической обработки, передач и (или) использования в автоматических системах управления.

2.4. Параметры и свойства СИ

Метрологические характеристики СИ — характеристики свойств СИ, оказывающие влияние на результаты и погрешности измерений, предназначенные для оценки технического уровня и качества СИ, для определения результатов измерений и расчетной оценки характеристик инструментальной составляющей погрешности измерений. Номинальное значение меры — это значение величины, указанное на мере или приписанное ей; действительное значение меры — воспроизводимое ею действительное значение величины. Диапазон измерений — область значений измеряемой величины, для которой нормированы допускаемые погрешности СИ, а предел изме-

рений — наибольшее или наименьшее значение диапазона измерений (аналогично должны определяться диапазон и предел измерений для МВИ).

Входной сигнал СИ — сигнал, поступающий на вход СИ. Выходной сигнал СИ — сигнал, полученный на выходе СИ. Информативный параметр входного сигнала СИ — параметр входного сигнала, функционально связанный с измеряемой величиной и используемый для передачи ее значения (для промежуточных измерительных преобразователей и вторичных показывающих и регистрирующих приборов) или являющийся самой измеряемой величиной (для первичных преобразователей). Информативный параметр выходного сигнала СИ — параметр выходного сигнала, функционально связанный с информативным параметром входного сигнала измерительного преобразователя или показывающего (регистрирующего) измерительного прибора и используемый для передачи или индикации значения информативного параметра входного сигнала или являющийся выходной величиной меры.

Неинформативный параметр входного сигнала СИ — параметр входного сигнала, не используемый для передачи значения измеряемой величины (является одним из видов влияющих величин). Неинформативный параметр выходного сигнала СИ — параметр выходного сигнала, не используемый для передачи или индикации значения информативного параметра входного сигнала измерительного преобразователя или не являющийся выходной величиной меры.

Градуировочной характеристикой (функцией преобразования) СИ называют зависимость между значением величин на входе (входным сигналом) и выходе (выходным сигналом) СИ, составленную в виде таблицы, графика или формулы. Индивидуальная функция преобразования — функция преобразования, принимаемая для конкретного экземпляра СИ и устанавливаемая, как правило, путем экспериментального исследования этого конкретного экземпляра при определенных значениях влияющих величин. Индивидуальную функцию преобразования используют в условиях, установленных для нее, в тех случаях, когда данные о метрологических характеристиках СИ получают путем непосредственного экспериментального исследования конкретного экземпляра СИ.

Влияющая физическая величина — это величина не

являющаяся измеряемой данным СИ, но оказывающая влияние на результаты измерений этим СИ. Под функцией влияний понимают зависимость изменений метрологических характеристик СИ от изменений влияющих величин или неинформативных параметров входного сигнала в пределах рабочих условий применения СИ.

Нормальным значением (нормальной областью значений) влияющей величины называют значение (область значений) влияющей величины, устанавливаемое (устанавливаемую) в стандартах или технических условиях в качестве нормального (нормальной) для данного вида СИ. Нормальные условия применения СИ — условия, при которых влияющие величины имеют нормальные значения или находятся в пределах нормальной области значений. Рабочая область значений влияющих величин — область, устанавливаемая в стандартах или технических условиях на СИ данного вида, в пределах которой нормируется дополнительная погрешность этих СИ. Рабочие условия применения СИ — условия, при которых значение влияющих величин находится в пределах рабочих областей. Стабильность СИ — качество СИ, отражающее неизменность во времени его метрологических свойств.

Чувствительность измерительного прибора — отношение измерения сигнала на выходе измерительного прибора к вызывающему его изменению измеряемой величины. Абсолютную чувствительность S_A определяют по формуле

$$S_A = \Delta y/\Delta x, \qquad (2.1)$$

а относительную чувствительность S_O — по формуле

$$S_O = \Delta y/(\Delta x{:}x), \qquad (2.2)$$

где Δy — изменение выходного сигнала; x — измеряемая величина; Δx — изменение измеряемой величины.

2.5. Качество измерений

Качество измерений — комплексное понятие, которое должно учитывать наряду с точностными показателями необходимую полноту измерительной информации, оперативность, стоимость, эргономические факторы и т. д. Ниже рассматриваются лишь те показатели качества измерений, которые непосредственно связаны с метрологическими характеристиками результата измерений, т. е.

значения величины, найденного путем ее измерений (в практике аналитического контроля аналогичную смысловую нагрузку несет термин «результат анализа»).

Отклонение результата измерений от истинного значения измеряемой величины называют погрешностью измерений[1]. Абсолютную погрешность измерений выражают в единицах измеряемой величины, относительную — как отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины. Абсолютная погрешность измерений Δx определяется формулой

$$\Delta x = x_{изм} - x_0 , \qquad (2.3)$$

где $x_{изм}$ — значение, полученное при измерении; x_0 — истинное значение измеряемой величины.

Систематической называют составляющую погрешности, остающуюся постоянной или закономерно изменяющуюся при повторных измерениях одной и той же величины, а случайной — составляющую погрешности, изменяющуюся при повторных измерениях одной и той же величины случайным образом. Поправка — значение величины, одноименной с измеряемой, которое прибавляют к полученному при измерении значению величины с целью исключения систематической погрешности, а поправочный множитель — число, на которое умножают результат измерений с той же целью. Поправку, прибавляемую к номинальному значению меры, называют поправкой к значению меры; поправку, вводимую в показания измерительного прибора, — поправкой к показанию прибора. При измерении химического состава материалов черной металлургии поправки в результаты измерений допускается вводить только в том случае, если это предусмотрено соответствующей нормативно-технической документацией, и в порядке, установленном этой документацией.

ГОСТ 16263—70 регламентирует следующие понятия, определяющие качество измерений: точность, т. е. качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины (высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов, как систематических, так и случайных); правильность, т. е. качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в их резуль-

[1] Поскольку истинное значение измеряемой величины остается неизвестным, на практике можно найти лишь приближенную оценку погрешности измерений.

татах; сходимость, т. е. качество измерений, отражающее близость результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях (результатов наблюдений); воспроизводимость, т. е. качество измерений, отражающее близость результатов измерений, выполняемых в разных условиях (в разное время, в различных местах, разными методами и средствами).

Случайные погрешности, характеризующие сходимость и воспроизводимость измерений, имеют вероятностную природу и вычисляются с использованием положений теории вероятностей — науки о закономерностях случайных событий (величин) и математической статистики, устанавливающей способы применения теории вероятностей для обработки опытных данных.

В процессе измерения случайная величина принимает какое-либо одно значение из их допустимого набора, поэтому для полной характеристики случайной величины необходимо знать не только ее возможные значения, но и как часто (т. е. с какой вероятностью) следует ожидать каждое из этих значений. Математическое описание совокупности значений случайной величины с указанием вероятности появления каждого значения называется законом распределения этой величины. На основании опытных данных, как правило, принимают, что распределение совокупности результатов измерений химического состава при содержании компонентов более 10^{-4}—10^{-3}% соответствует так называемому закону нормального распределения. Распределение случайной величины определяется математическим ожиданием (центром рассеяния значений случайной величины) и дисперсией, характеризующей степень рассеяния значений случайной величины вокруг ее математического ожидания.

Сущность используемого в математической статистике выборочного метода состоит в том, что из полной совокупности значений исследуемой величины (например, всех возможных значений результатов измерений содержания контролируемого компонента в одном и том же объекте), называемой генеральной совокупностью, извлекают часть значений этой величины (например, серию экспериментально полученных результатов измерений), образующих так называемую выборку, и на основании изучения характеристик выборки получают информацию для заключения о характеристиках генеральной совокупности. При выборочном методе в качестве оценки центра рассеивания принимают среднее арифметиче-

ское значений случайной величины, дисперсию выражают как сумму квадратов отклонений отдельных значений случайной величины от их среднего значения, деленную на число значений в выборке минус один (число степеней свободы), а среднее квадратическое отклонение (СКО) — как корень квадратный из дисперсии с положительным знаком.

Характеристики генеральной совокупности оценивают по выборочным данным с использованием так называемого доверительного интервала, который с заданной вероятностью накрывает значение оцениваемой характеристики. Границы доверительного интервала называют доверительными границами. При симметричных границах этот термин применяется в единственном числе. Проверка гипотез о характеристиках генеральной совокупности проводится по определенным критериям, значения которых получают из выборочных данных. Неверные решения при проверке гипотез классифицируют следующим образом: а) непринятие проверяемой гипотезы, когда в действительности она верна; вероятность совершения такой ошибки (ошибки 1-го рода) называется уровнем значимости принятого критерия и обозначается через α; б) принятие проверяемой гипотезы, когда она не верна; вероятность совершения такой ошибки (ошибки 2-го рода) обозначается через β; величину $1 - \beta$ называют мощностью принятого критерия.

В заключение этого раздела рассмотрим показатели качества результатов испытаний, которые в некоторой своей части отличаются от регламентированных показателей качества измерений и в то же время близки к используемым в практике аналитического контроля. В соответствии с ГОСТ 16504—81 испытания — экспериментальное определение количественных и (или) качественных характеристик свойств объекта испытаний как результата воздействия на него, при его функционировании, при моделировании объекта и (или) воздействия; определение характеристик включает оценивание и (или) контроль. Показатели качества результатов испытаний, в том числе показатели точности, достоверности и воспроизводимости установлены методическими указаниями РД 50—502—84. Хотя основные положения этих методических указаний распространяются на государственные испытания важнейших видов продукции производственно-технического и культурно-бытового назначения,

они имеют общеметрологическое значение и представляют интерес для испытаний других видов продукции.

Под показателями (количественными характеристиками) точности результатов испытаний понимают вероятностные характеристики погрешностей результатов испытаний. Показатели точности выбирают из следующего ряда:

а) нижняя и (или) верхняя доверительные границы погрешности с указанием вероятности, нижняя и (или) верхняя доверительные границы оценки СКО погрешности с указанием вероятности; точечная оценка математического ожидания погрешности; вид распределения случайной погрешности;

б) нижняя и (или) верхняя доверительные границы оценки систематической погрешности с указанием вероятности, нижняя и (или) верхняя доверительные границы оценки СКО случайной погрешности с указанием вероятности, вид распределения случайной погрешности;

в) нижние и (или) верхние доверительные границы СКО оценок систематической и случайной составляющих с указанием вероятностей, вид распределения случайной погрешности.

Значения вероятностей меньше или больше 0,95 указывают обязательно, а вероятность, равную 0,95, допускается не указывать (ГОСТ 25051.1—82).

Достоверность результатов испытаний — свойство контрольных испытаний, характеризуемое степенью совпадения заключения о состоянии объекта испытаний действительному его состоянию. К показателям достоверности результатов контрольных испытаний относят: вероятность ложного соответствия, т. е. вероятность того, что объект испытаний, признанный соответствующим установленным требованиям, в действительности им не соответствует; вероятность ложного несоответствия, т. е. вероятность того, что объект испытаний, признанный несоответствующим установленным требованиям, в действительности им соответствует. Для объектов испытаний, подвергаемым статистическому приемочному контролю, эти понятия эквивалентны понятиям «риск потребителя» и «риск поставщика».

Под показателями воспроизводимости результатов испытаний понимают вероятностные характеристики, количественно определяющие степень близости результатов повторных испытаний объекта и зависящие от методики и объекта испытаний. К показателям воспроизво-

димости результатов испытаний, являющихся оценками количественных характеристик свойств продукции, относят: интервал, в котором с установленной вероятностью находится модуль разности результатов любой пары повторных испытаний; вид распределения и СКО результатов повторных испытаний. В случае контрольных испытаний показателями воспроизводимости являются: вероятность забракования при повторном испытании объекта, признанного годным при первом испытании; вероятность признать годным объект, забракованный при первом испытании.

Показатели воспроизводимости используют для определения: допускаемых расхождений между результатами повторных испытаний; характеристик неоднородности продукции или нестабильности ее свойств; изменения условий испытаний.

Показатели воспроизводимости результатов испытаний разделяются на показатели повторяемости (сходимости) и показатели межлабораторной воспроизводимости. Под показателями повторяемости (сходимости) понимают показатель воспроизводимости для условий проведения повторных испытаний в одной лаборатории, по одной и той же методике, одними и теми же операторами, с применением одних и тех же средств испытаний в течение достаточно короткого интервала времени, при котором изменениями условий испытаний, характеристик средств испытаний, состояния оператора, характеристик свойств образцов для испытаний и т. п., можно пренебречь.

Из этого определения следует, что по РД 50—502—84 понятия «повторяемость и «сходимость» совпадают. В практике химико-аналитического контроля, где качество его результатов особенно сильно зависит от «человеческого фактора», целесообразно разделить эти понятия, отнеся сходимость к результатам контроля, проведенного одним оператором, а повторяемость — к результатам, полученным двумя разными операторами (при сохранении остальных условий, указанных в приведенном выше определении). Показатели сходимости аналитического контроля регламентируют, например, национальные стандарты США на методы химического анализа черных металлов, а повторяемость — аналогичные японские стандарты.

Показатель межлабораторной воспроизводимости результатов испытаний относится к условиям проведения

повторных испытаний в разных лабораториях, по одной и той же методике, на разном, но аттестованном испытательном оборудовании, с применением поверенных СИ, на образцах, взятых из однородной партии продукции или на одних и тех же образцах, в течение такого интервала времени, при котором можно гарантировать достаточную стабильность характеристик образцов.

В практике аналитического контроля, где зародилось понятие «межлабораторная воспроизводимость» и где было обосновано ее первостепенное значение для оценки и контроля качества измерений, условия получения результатов могут отличаться от приведенных выше в зависимости от целей межлабораторного (кругового) эксперимента, т. е. эксперимента по оценке (контролю) межлабораторной воспроизводимости. Так, если контролируется (аттестуется) какая-либо МВИ, выполняются все указанные условия; при аттестации СО следует использовать несколько независимых МВИ с наиболее высокими показателями точности; для оценки (контроля) уровня обеспечения единства измерений получают данные по всем МВИ и СИ, фактически используемым на исследуемых предприятиях и т. д.

Для измерений химического состава, особенно с применением инструментальных методов, оказывается необходимым установить еще один показатель — количественную характеристику внутрилабораторной воспроизводимости для условий проведения повторных измерений в одной и той же лаборатории, теми же МВИ и СИ и на тех же образцах, но разными операторами и в течение достаточно большого интервала времени между первым и повторным измерениями. Подобный показатель характеризует длительную адекватность измерений в лаборатории и, как показывает опыт количественного анализа, в определенных условиях оказывается близким по величине к показателю межлабораторной воспроизводимости.

В дальнейшем для характеристики качества измерений химического состава материалов черной металлургии используются понятия, регламентированные как ГОСТ 16263—70, так и методическими указаниями РД 50—502—84 (с учетом сделанных выше замечаний).

2.6. Эталоны, образцовые и рабочие СИ

Эталон единицы — СИ (комплекс СИ), обеспечивающее воспроизведение и (или) хранение единицы с целью

передачи ее размера нижестоящим по поверочной схеме СИ, выполненное по особой спецификации и официально утвержденное в установленном порядке в качестве эталона. Первичный эталон обеспечивает воспроизведение единицы с наивысшей в стране (по сравнению с другими эталонами той же единицы) точностью. От первичного эталона размер единицы передается (через вторичный эталон — копию) рабочему эталону, применяемому для передачи размера единиц образцовым СИ высшей точности и в отдельных случаях — наиболее точным рабочим СИ. Эталоны для единиц количества вещества или другие эталоны для измерений химического состава в настоящее время не разработаны.

Образцовым СИ называют меру, измерительный прибор или измерительный преобразователь, служащие для поверки (аттестации) по ним других СИ и утвержденные в качестве образцовых. Исходным называют образцовое СИ, соответствующее высшей ступени поверочной схемы органа метрологической службы, а подчиненным — образцовое СИ низшего разряда по сравнению с исходным. Рабочим называют СИ, которое применяют для измерений, не связанных с передачей размера единиц.

Поверочная схема — утвержденный в установленном порядке документ, определяющий средства, методы и точность передачи размера единиц от эталона или исходного образцового СИ рабочим СИ. Разряд образцовых СИ (1-й, 2-й и т. д.) — категории образцовых СИ, отнесенных к одной и той же ступени поверочной схемы.

2.7. Стандартные образцы состава веществ и материалов

В соответствии с ГОСТ 8.315—78 стандартный образец состава веществ и материалов (СО) является средством измерения в виде вещества (материала), состав которого установлен при аттестации. СО предназначены для: обеспечения единства и требуемой точности измерений посредством градуировки, аттестации и поверки СИ; аттестации МВИ; контроля точности результатов измерений; измерения состава веществ и материалов методами сравнения. Отраслевая номенклатура СО должна обеспечивать возможность выполнения перечисленных выше работ с использованием наименьшего числа типов СО. Под типом понимают совокупность экземпляров СО

из одного вещества или материала, изготовленных по единой документации, предназначенных для одной и той же конкретной цели и имеющих в соответствующем реестре СО один регистрационный номер. В зависимости от установленного порядка утверждения СО подразделяют на следующие категории: государственные стандартные образцы (ГСО); отраслевые стандартные образцы (ОСО); стандартные образцы предприятий (СОП). В связи с тем, что продукция предприятий черной металлургии имеет, как правило, межотраслевой характер, образцы категории ОСО в отрасли практически не разрабатываются.

Набор типов СО, предназначенных для воспроизведения ряда значений концентрации одного и того же (или нескольких) компонентов, называют комплектом СО. К каждому экземпляру или комплекту СО должно быть приложено свидетельство, которое представляет собой документ, содержащий основные сведения, необходимые для применения СО.

Метрологическими характеристиками СО называют характеристики свойств СО как меры (аттестованное значение, значения погрешностей, однородности, стабильности и т. д.), определяющие качество воспроизведения и передачи единиц физических величин с помощью СО или оказывающие влияние на результаты измерений. Значения метрологических характеристик СО относятся к каждой минимальной части (участку) образца, используемой при измерениях, и должны обеспечивать возможность применения СО в соответствии с его назначением.

Основными метрологическими характеристиками СО являются значение аттестованной характеристики СО и значение ее погрешности. Значение аттестованной характеристики СО — установленное при аттестации и указанное в свидетельстве действительное значение величины, воспроизводимой СО. Один тип СО может иметь несколько аттестованных характеристик в зависимости от числа воспроизводимых им значений концентрации компонентов. Погрешность СО — разность между аттестованным значением СО и истинным значением величины, воспроизводимой той частью (участком) образца, которая используется при измерении. Основной характеристикой погрешности СО является ширина интервала, в котором с установленной вероятностью находится аб-

солютное значение погрешности образца в течение срока его действия.

Однородность СО — его свойство, выражающееся в постоянстве значений величин, воспроизводимых различными частями (участками) образца, используемыми при измерениях. Метрологической характеристикой однородности СО является ширина интервала, в котором с установленной вероятностью находятся значения величин, воспроизводимые различными частями (участками) образца, используемыми при измерениях. Стабильность СО — его свойство, выражающееся в постоянстве значения величины, воспроизводимой образцом, в течение срока его действия. Метрологической характеристикой стабильности СО является ширина интервала, в котором с установленной вероятностью находится значение величины, воспроизводимой образцом, в течение срока его действия.

2.8. Метрологическое обеспечение

Метрологическое обеспечение — установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности измерений. Под единством измерений понимают такое их состояние, при котором результаты измерений выражены в узаконенных единицах и погрешности измерений известны с заданной вероятностью, а под единообразием СИ — состояние СИ, характеризующееся тем, что они проградуированы в узаконенных единицах и их метрологические свойства (характеристики) соответствуют нормам. Научная основа метрологического обеспечения — метрология; техническими его основами являются следующие системы:

— государственных эталонов единиц физических величин, обеспечивающих воспроизведение единиц с наивысшей точностью;

— передачи размеров единиц физических величин от эталонов всем СИ с помощью образцовых мер и других средств поверки;

— разработки, постановки на производство и выпуска в обращение рабочих СИ, обеспечивающих определение с требуемой точностью характеристик продукции, технологических процессов и других объектов в сфере материального производства (при научных исследованиях и в других видах деятельности);

— обязательных государственных испытаний СИ, предназначенных для серийного или массового производства и ввозимых из-за границы партиями, обеспечивающих единообразие СИ при разработке и выпуске в обращение;

— обязательной государственной и ведомственной поверки или метрологической аттестации СИ, обеспечивающих единообразие СИ при их изготовлении, эксплуатации и ремонте;

— стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, обеспечивающих воспроизведение единиц величин, характеризующих состав и свойства веществ и материалов;

— стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов, обеспечивающих достоверными данными научные исследования, разработку технологических процессов и конструкций изделий, процессов получения и использования материалов.

Правила и нормы метрологического обеспечения регламентируют стандарты Государственной системы обеспечения единства измерений, которая представляет собой комплекс установленных стандартами взаимоувязанных правил, положений, требований и норм, определяющих организацию и методику проведения работ по оценке и обеспечению точности измерений.

Организационной основой метрологического обеспечения является метрологическая служба СССР, состоящая из государственной и ведомственной метрологических служб.

Государственными испытаниями называют экспертизу технической документации на вновь разрабатываемые или импортируемые СИ и их экспериментальные исследования, проводимые органами государственной метрологической службы или под их руководством для определения соответствия СИ установленным нормам, потребностям народного хозяйства и современному уровню развития приборостроения, а также целесообразности их производства или ввоза. СИ, не подлежащие государственным испытаниям, должны проходить государственную или ведомственную метрологическую аттестацию, под которой понимают исследование СИ, выполняемое метрологическим органом для определения метрологических характеристик СИ с выдачей свидетельства на право пользования этим СИ. Метрологическую аттестацию

должны проходить также все нестандартизованные МВИ с утверждением в установленном порядке документа на право пользования аттестованной МВИ.

Поверка СИ — определение метрологическим органом погрешностей СИ и установление его пригодности к применению. Поверка, проводимая органами государственной метрологической службы, называется государственной, а ведомственными органами — ведомственной поверкой. Поверка может быть поэлементной, когда погрешности СИ определяют по погрешностям его отдельных частей, и комплектной, при которой определяют погрешности, свойственные СИ как единому целому.

Государственный надзор — надзор за внедрением и соблюдением стандартов, технических условий, метрологическим обеспечением и качеством готовой продукции, осуществляемый государственной метрологической службой. Ведомственный контроль — контрольная деятельность органов ведомственной метрологической службы, направленная на достижение единства и требуемой точности измерений на предприятиях (в организациях) министерства или ведомства.

Основной формой государственного надзора (а также ведомственного контроля) за деятельностью аналитических лабораторий предприятий (организаций) является их метрологическая аттестация. Среди других форм ведомственного контроля, принятых в отрасли, отметим метрологическую экспертизу проектов аттестатов на МВИ и отчетов по разработке СОП, предназначенных для контроля продукции, а также проводимый ежегодно внешний контроль качества работы аналитических лабораторий металлургических предприятий.

3 ПОГРЕШНОСТЬ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ, ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ ИХ ЗНАЧЕНИЙ

3.1. Источники погрешностей химико-аналитических измерений

Особенности количественного анализа как измерительного процесса заключаются прежде всего в своеобразии факторов, определяющих тот или иной уровень погрешности результата измерений. Учет этих факторов необходим для выработки направлений дальнейшего повы-

шения качества измерений химического состава веществ и материалов. Все измерения химического состава относятся к косвенным, так как при использовании любого метода количественного анализа содержание контролируемого компонента оценивают на основании известной функциональной зависимости между концентрацией этого компонента и определеиной физической величиной, подвергаемой прямым измерениям.

В общем виде процесс химико-аналитических измерений представляет собой совокупность трех последовательных этапов. На первом проводят определенные аналитические преобразования исходной пробы, включающие упрощение первоначального структурного множества, выделение полезного информативного сигнала и представление его в форме, удобной для восприятия человеком или вычислительной машиной; в результате этих преобразований измеряемая величина предстает в виде выходного сигнала измерительной установки.

Второй этап заключается в выполнении прямых измерений этих промежуточных аналитических сигналов измерительной установки (массы осадка, объема титрованного раствора, оптической плотности и т. д.). Конечный результат измерений химического состава — значение содержаний контролируемого компонента в анализируемой пробе — получают иа третьем этапе, представляющем собой преобразование промежуточных результатов измерений с помощью известной функциональной зависимости между концентрацией компонента и выходным сигналом измерительной установки. Наличие градуировочной функции характерно для всех измерений химического состава, поскольку они являются косвенными измерениями; градуировочная функция может проявляться, например, в форме показателя стехиометрического соотношения и т. п.

Для каждого из трех рассмотренных выше этапов процесса химико-аналитических измерений характерны свои источники погрешности. На первом этапе погрешности обусловлены возможной некорректностью аналитических преобразований исходной пробы с целью выделения полезного сигнала (методические погрешности); на втором — свойствами СИ и методики, используемой для прямых измерений промежуточных аналитических сигналов (инструментальные погрешности); на третьем — возможной неадэкватностью градуировочной характеристики СИ действительной функции преобразования про-

межуточного аналитического сигнала в концентрацию определяемого компонента (погрешности градуировки СИ). Ниже рассматриваются некоторые специфические особенности каждой из групп источников погрешностей результатов измерений химического состава.

3.1.1. Методические погрешности

Источники методических погрешностей относятся к числу наиболее трудно поддающихся учету и исключению; эти погрешности могут вызываться как общими для многих методик химического анализа, так и конкретными для какой-то одной методики причинами. Примеры общих источников методических погрешностей: потери определяемого компонента в ходе операций химической обработки исходной пробы и концентрирования, так как любой из разнообразных методов разделения, используемых в аналитической химии (осаждение, экстракция, хроматография, дистилляция, электролиз и т. д.), не гарантирует полноту отделения и абсолютную чистоту отделяемого компонента; перевод определяемого вещества в аналитически активную форму путем добавления осадителей, комплексообразователей, окислителей, восстановителей и других специфических реагентов также может сопровождаться возникновением неконтролируемой погрешности значения промежуточного аналитического сигнала вследствие как неполного образования соответствующих химических соединений, так и образования сходных соединений других компонентов, присутствующих в сфере реакции; практически всем методикам химического анализа присуща «реактивная погрешность», обязанная своим происхождением недостаточной очистке реактивов от примесей (включая примеси определяемого компонента) и др.

Среди характерных для какого-либо одного аналитического метода источников методических погрешностей назовем: при гравиметрическом анализе — неполное осаждение, частичное растворение осадка, соосаждение, а также отклонение состава формы взвешивания от стехиометрического состава, принятого для расчета результата измерений; при титриметрическом анализе — недостаточное совпадение конечной точки титрования с точкой эквивалентности, соответствующей теоретической точке окончания титрования; при фотометрическом анализе — полимеризация окрашенных частиц, специфиче-

ские оптические эффекты в плотноокрашенных средах и т. д.

3.1.2. Инструментальные погрешности

Все приборы, используемые для измерений, вносят (вследствие их ограниченной точности) определенные погрешности в результаты измерений. Однако погрешности СИ, как правило, довольно четко ограничены пределами, указанными в соответствующей документации, что освобождает экспериментаторов (за исключением контроля методики измерения аналитических сигналов) от необходимости их оценки и анализа. В этом отношении прямые измерения промежуточных аналитических сигналов аналогичны другим видам измерений.

Погрешности прямых измерений обычно существенно меньше, чем суммарная погрешность результатов измерений химического состава. Так, суммарная погрешность взвешивания на аналитических весах, обусловленная в основном недостаточной подгонкой массы гирь и неравноплечностью коромысла, составляет обычно 0,01—0,02 мг, что для аналитической практики вполне приемлемо.

Для используемых при титриметрическом анализе пипеток (ГОСТ 20292—74) и колб (ГОСТ 1770—74) первого класса нормированы следующие пределы погрешностей (для пипеток и колб второго класса допускаемые погрешности удваиваются):

Пипетки

Вместимость, мл	5,0	10,0	25,0	50,0	100,0	200,0
Допускаемые отклонения, мл	±0,01	±0,02	±0,03	±0,05	±0,08	±0,1
Относительная погрешность, %	±0,20	±0,20	±0,12	±0,1	±0,08	±0,05

Колбы

Вместимость, мл	25	50	100	200	500	1000	2000
Допускаемые отклонения, мл	±0,03	±0,05	±0,10	±0,15	±0,20	±0,30	±0,50
Относительная погрешность, %	±0,12	±0,1	±0,1	±0,075	±0,04	±0,03	±0,025

При проведении фотометрических измерений в оптимальном интервале оптической плотности относительная погрешность ее определения не превышает 1—2% и т. д.

Особенно малые значения инструментальных погрешностей характерны для современных измерительных ус-

тановок, однако важно подчеркнуть, что по этим значениям недопустимо делать вывод о высокой точности конечного результата анализа: это приводит не только к ложной оценке качества измерений, но и к неверному определению путей повышения достоверности аналитического контроля.

3.1.3. Погрешности градуировки СИ

В зависимости от информации, требующейся для нахождения градуировочной характеристики, можно выделить три группы аналитических методов:

1) методы, основанные на известном теоретическом законе, позволяющем определить вид и параметры градуировочной функции;

2) методы, для которых вид градуировочной функции известен из теоретических предпосылок, однако необходима экспериментальная оценка ее параметров;

3) методы, для которых вид и параметры градуировочной функции должны оцениваться только экспериментально.

В 1-ой группе методов градуировка может выступать в расчетном или графическом варианте (соответственно используется градуировочный фактор или градуировочная функция). Помимо гравиметрического и титриметрического способов, сюда могут быть отнесены рентгеноспектральные методы анализа, однако в последнем случае необходимы достаточно сложные расчеты и табличные данные, имеющиеся далеко не во всех случаях.

Наличие априорной информации о виде градуировочной функции существенно облегчает для методов 2-й группы индивидуальное градуирование измерительной установки, например, с использованием «стандартных растворов». Так, если заранее известно, что содержание компонента C связано со значением выходного сигнала y линейным уравнением

$$y = a_0 + b_0 C \qquad (3.1)$$

(где a_0 и b_0 — параметры регрессии), можно воспользоваться следующим приемом: из переведенной в раствор пробы отобрать две равные аликвотные части и к одной из них добавить «стандартный раствор», содержащий известное количество $C_д$ определяемого компонента; после измерения аналитического сигнала получим:

для первой части

$$y_1 = a_0 + b_0 C, \qquad (3.2)$$

для второй части

$$y_2 = a_0 + b_0 (C + C_д); \qquad (3.3)$$

следовательно, уравнение для расчета значения измеряемой концентрации C приобретает вид

$$C = \frac{C_д (y_1 - a_0)}{y_2 - y_1} (C_д \geqslant C). \qquad (3.4)$$

Подавляющее количество измерительных установок, используемых на предприятиях черной металлургии (прежде всего спектрометрических и спектрографических), требует экспериментального установления как вида, так и параметров градуировочной функции. В этом случае особенно явно проявляются два источника возможных погрешностей измерений, связанных с градуировкой СИ и характерных для любого способа установления градуировочной функции: наличие влияющих факторов объекта измерений (общего химического состава, влияющих на результаты измерений компонентов и примесей, структуры, размеров и форм анализируемых проб и т. д.), приводящих к несоответствию градуировочного графика действительной функции преобразования выходного сигнала в концентрацию контролируемого компонента; недостаточная стабильность градуировочной характеристики в пределах рабочих условий эксплуатации СИ вследствие воздействия внешних условий окружающей среды и других факторов.

3.2. Экспериментальная оценка случайных погрешностей химико-аналитических измерений

Хотя устранение источников погрешностей количественного анализа представляет собой важнейшую задачу разработчика (и исполнителя) любой аналитической методики, сложность этой задачи и невозможность гарантировать ее выполнение при проведении измерений химического состава производственных проб привели к созданию специальных приемов обеспечения единства и точности измерений, которые основаны прежде всего на экспериментальной оценке фактических погрешностей измерений химического состава.

Рассмотренные ниже способы оценки случайных погрешностей путем математико-статистической обработки экспериментальных данных можно использовать для оценки погрешности измерений состава материалов чер-

ной металлургии при концентрациях компонентов, превышающих 10^{-4}—10^{-3}%. Для содержаний, меньших, чем указанная величина, оценка погрешностей измерений может осложняться рядом неучитываемых факторов и должна выполняться по специальным планам проведения эксперимента и обработки его результатов.

Экспериментальная оценка погрешностей измерений должна проводиться на основе использования СО или специально подготовленного и усредненного материала, так как при исследовании недостаточно однородных проб заключение о качестве исследуемой методики анализа может оказаться неверным. При статистической обработке данных в промежуточных вычислениях рекомендуется соблюдать следующие правила действий с приближенными числами.

1. Если не все исходные данные заканчиваются одним и тем же разрядом, до выполнения сложения (вычитания) следует произвести округление, оставив везде столько значащих цифр, сколько их у наименее точного числа или на одну больше. Результат либо оставляют без изменения, либо округляют до предыдущего разряда.

Примеры: а) $25{,}3+0{,}442+2{,}741=25{,}3+0{,}44+2{,}74=28{,}48$ или $28{,}5$;

б) $25{,}3-0{,}442-2{,}741=25{,}3-0{,}44-2{,}74=22{,}12\approx22{,}1$

(разность всегда следует округлять, оставив в ней столько значащих цифр, сколько было у наименее точного числа).

2. Если перемножаются приближенные числа с одним и тем же количеством значащих цифр, в произведении следует удержать столько же значащих цифр или на одну больше.

Пример: $0{,}333\cdot0{,}143=0{,}047619\approx0{,}04762$ или $0{,}0476$.

3. Если некоторые сомножители имеют больше значащих цифр, чем другие, для выполнения умножения следует их округлить, сохранив столько цифр, сколько имеет наименее точный сомножитель или на одну больше. В произведении следует оставить столько значащих цифр, сколько имеет наименее точный сомножитель или на одну больше.

Пример: $0{,}11\cdot0{,}2344=0{,}11\cdot0{,}234=0{,}02574\approx0{,}0257$ или $0{,}026$.

4. Если делимое и делитель имеют одно и то же чис-

ло значащих цифр, в частности следует брать столько же значащих цифр, сколько их имеют делимое и делитель или на одну больше.

Пример: 0,28 : 1,6 = 0,175 или 0,18.

5. При возведении в квадрат в результате следует оставлять столько же значащих цифр, сколько было у возводимого числа или на одну — две больше.

Пример: $0{,}065^2 = 0{,}00423$ или 0,0042.

6. При извлечении квадратного корня в результате следует оставлять столько же значащих цифр, сколько их было в подкоренном числе или на одну — две больше.

Пример: $\sqrt{2{,}35} = 1{,}533$. Округляем до 1,53 либо оставляем без изменения.

При округлении результатов измерений руководствуются следующими правилами: лишние десятичные знаки отбрасывают, если первая из отбрасываемых цифр меньше пяти (например, получено 19,243 — округляют до 19,24); если первая из отбрасываемых цифр больше или равна пяти, последнюю из оставшихся цифр увеличивают на единицу (например, получено 0,2467 — округляют до 0,247).

На обработку результатов аттестационного анализа СО все данные должны поступать со следующим числом значащих цифр:

Содержание, %	Число значащих цифр	Пример	
>1	4	2,362	3,240
0,01—1	3	0,906	0,200
$<0{,}01$	2	0,0061	0,0090

При аттестации МВИ химического состава допустимо обрабатывать результаты со следующим числом значащих цифр:

Содержание, %	Число значащих цифр
>10	4
0,1—10	3
$<0{,}1$	2

Числовое значение абсолютной погрешности результата измерений не должно содержать более двух цифр.

Конечный результат вычислений должен оканчиваться десятичным знаком того же разряда, что и значение его погрешности.

3.2.1. Методнка оценки погрешностей результатов измеренний по одной серин экспернментальных данных

Случайную погрешность $\varepsilon_{сх}$ среднего результата измерений, определяемую изменчивостью результатов параллельных измерений, рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_{сх} = \pm U_{кр} \frac{\sigma_{сх}}{\sqrt{n}}, \tag{3.5}$$

где $U_{кр}$ — критическое значение U-критерия для доверительной вероятности $1-\alpha$ (предпочтительное значение $\alpha=0{,}05$); n — число параллельных измерений.

Случайную погрешность $\varepsilon_к$ общего среднего результата межлабораторного (кругового) эксперимента, определяемую изменчивостью средних результатов анализа в разных химико-аналитических лабораториях, определяют по уравнению

$$\varepsilon_к = \pm U_{кр} \frac{\sigma_к}{\sqrt{N_к}}, \tag{3.6}$$

где $N_к$ — число средних результатов, полученных при межлабораторном эксперименте (при одном среднем результате, полученном от каждой лаборатории, $N_к$ — число лабораторий).

Случайную погрешность $\varepsilon_в$ общего среднего ряда средних результатов, определяемую их изменчивостью в рамках одной лаборатории, рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_в = \pm U_{кр} \frac{\sigma_в}{\sqrt{N}}, \tag{3.7}$$

где N — число средних результатов измерений, выполненных в лаборатории.

При отсутствии информации о величинах генеральных СКО $\sigma_{сх}$, $\sigma_к$ и $\sigma_в$ используют их выборочные оценки $S_{сх}$, $S_к$ и $S_в$, полученные путем математико-статистической обработки экспериментальных данных. В этом случае значения $\varepsilon_{сх}$, $\varepsilon_к$ и $\varepsilon_в$ вычисляют по уравнениям:

$$\varepsilon_{сх} = \pm t_{кр} \frac{S_{сх}}{\sqrt{n}}, \tag{3.8}$$

$$\varepsilon_к = \pm t_{кр} \frac{S_к}{\sqrt{N_к}}, \tag{3.9}$$

$$\varepsilon_в = \pm t_{кр} \frac{S_в}{\sqrt{N}}, \tag{3.10}$$

где $t_{кр}$ — критическое значение t-критерия (критерия Стьюдента) для уровня значимости α и числа степеней свободы $f=n-1$ или $f=N-1$ (предпочтительное значение $\alpha=0{,}05$).

Оценку СКО $S_{сх}$ вычисляют по уравнению

$$S_{сх}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i-\overline{\overline{C}})^2}{n-1}}, \qquad (3.11)$$

где $\overline{\overline{C}}$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений концентрации в выборке; C_i — результат единичного измерения концентрации в выборке.

Оценку СКО $S_к$ вычисляют по уравнению

$$S_к=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_к}(\overline{C}_j-\overline{\overline{C}})^2}{N_к-1}}, \qquad (3.12)$$

где $\overline{\overline{C}}$ — среднее арифметическое значение $\overline{C}_j$; $\overline{C}_j$ — среднее арифметическое результатов измерений концентрации, полученное в j-той лаборатории.

Для характеристики воспроизводимости средних результатов, полученных в одной лаборатории за длительный период, определение оценок СКО $S_в$ проводят по уравнению, аналогичному (3.12); в том случае $\overline{C}_j$ — средний результат измерений, полученных в лаборатории в данный момент времени на одном комплекте оборудования, одним и тем же сотрудником одним методом, а вместо $N_к$ используют число N.

3.2.2. Примеры оценки погрешностей по одиой серии результатов измереиий

Пример 1. Гравиметрическим методом выполнена серия измерений концентрации кремния в одной и той же пробе стали; получена выборка объемом $n=6$, выборочное среднее $\overline{\overline{C}}=1{,}50\%$ и СКО $\sigma_{сх}$, установленное на основе обработки результатов аналитического архива по аттестации СО, равно 0,02%.

Критическое значение U-критерия находят по таблице интегральной функции $\Phi(U_{кр})$ нормированного нор-

мального распределения (приложение 1) с использованием формулы (для доверительной вероятности $1-\alpha$)

$$\Phi(U_{кр}) = 1 - \alpha/2. \qquad (3.13)$$

Для того, чтобы найти значение $U_{кр}$, необходимо в приложении 1 найти число $1-\alpha/2$. Соответствующий этому числу боковой вход таблицы дает значение $U_{кр}$ с числом знаков до 0,1, а соответствующий верхний вход дает значение $U_{кр}$ с точностью до сотых. Для $\alpha=0{,}05$ $U_{кр}=1{,}96$.

В соответствии с уравнением (3.5) получим

$$\varepsilon_{сх} = \pm 1{,}96 \frac{0{,}02}{\sqrt{6}} = 0{,}016 \approx 0{,}02\ \%.$$

Пример 2. Гравиметрическим методом выполнены измерения концентрации вольфрама в одной и той же пробе стали в десяти химико-аналитических лабораториях, т. е. получена выборка объема $N_к=10$; $\overline{\overline{C}}=21{,}32\%$ и $S_к=0{,}12\%$ (значение $\sigma_к$ неизвестно).

Для того, чтобы определить $t_{кр}$, в верхнем входе приложения 2 находят число α, а в боковом — число f. На пересечении соответствующих строки и столбца расположено искомое значение $t_{кр}$.

Для уровня значимости 0,05 и $N=10$ $t_{кр}=2{,}26$. В соответствии с уравнением (3.9) получим

$$\varepsilon_к = \pm 2{,}26 \frac{0{,}12}{\sqrt{10}} = 0{,}086 \approx 0{,}1\ \%.$$

С учетом величины $\varepsilon_к$ значение $\overline{\overline{C}}$ следует округлить до 21,3%.

3.2.3. Методика оценки погрешностей результатов измерений по ряду серий экспериментальных данных

При обработке данных ряда серий результатов измерений определенной концентрации компонента в каком-либо виде материала по каждой из серий вычисляют оценки СКО S, характеризующих случайную погрешность измерений, и проверяют возможность объединения полученных значений S (однородность дисперсий S^2).

Однородность оценок S^2, объединяемых в одну группу выборок, проверяют: по критерию Фишера-Снедекора для двух выборок; по критерию Кохрена для более чем двух выборок одинакового объема; по критерию Бартлета для выборок различного объема.

При проверке однородности дисперсий в первых двух случаях предпочтительным значением уровня значимости α является 0,05, а при использовании критерия Бартлета $\alpha=0{,}01$.

Для проверки гипотезы об однородности дисперсий двух выборок вычисляют по экспериментальным данным выборочное $(\widehat{F})$ значение F-критерия (критерия Фишера-Снедекора):

$$\widehat{F} = S_1^2 / S_2^2 \quad (\text{где } S_1^2 > S_2^2) \tag{3.14}$$

и принимают, что экспериментальные данные не противоречат гипотезе о несущественности различия S_1^2 и S_2^2, если

$$\widehat{F} \leqslant F_{\text{кр}}\,, \tag{3.15}$$

где $F_{\text{кр}}$ — критическое значение F-критерия (приложение 3) для числа степеней свободы $f_1=n_1-1$ или $f_1=N_1-1$ и $f_2=n_2-1$ или $f_2=N_2-1$ и принятого уровня значимости α.

Для проверки гипотезы об однородности дисперсий нескольких (более двух) выборок одинакового объема вычисляют по экспериментальным данным выборочное $(\widehat{G})$ значение G-критерия (критерия Кохрена):

$$\widehat{G} = \frac{S_{\max}^2}{S_1^2 + S_2^2 + \ldots + S_k^2} \tag{3.16}$$

(k — число серий в группе) и принимают, что экспериментальные данные не противоречат гипотезе о несущественности различия S_1^2, $S_2^2, \ldots S_{\text{к}}^2$, если

$$\widehat{G} \leqslant G_{\text{кр}}\,. \tag{3.17}$$

где $G_{\text{кр}}$ — критическое значение G-критерия (приложение 4) для числа степеней свободы $f=n-1$ или $f=N-1$, числа выборок k и принятого уровня значимости α.

Для проверки гипотезы об однородности дисперсий нескольких выборок разного объема (объем каждой выборки не менее 4 результатов измерений) вычисляют выборочное значение критерия Бартлета $(\widehat{B})$

$$\widehat{B} = \frac{2{,}303}{\text{A}}\left(\sum_{q=1}^{k} f_q \lg \overline{S}^2 - \sum_{q=1}^{k} f_q \lg S_q^2\right), \tag{3.18}$$

где S_q^2 — выборочная дисперсия q-той выборки; f_q — число степеней свободы ($f_q = n_q - 1$ или $f_q = N_q - 1$), которое было использовано для расчета S_q; $\overline{S^2}$ — среднее взвешенное значение дисперсии, определяемое равенством

$$\overline{S}^2 = \sum_{q=1}^{k} f_q S_q^2 \Big/ \sum_{q=1}^{k} f_q ; \tag{3.19}$$

A — величина, определяемая уравнением

$$A = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{q=1}^{k} \frac{1}{f_q} - \frac{1}{\sum_{q=1}^{k} f_q} \right). \tag{3.20}$$

Заключение о том, что экспериментальные данные не противоречат гипотезе о несущественном различии S_1^2, $S_2^2, \ldots, S_k^2$, принимают, если

$$\widehat{B} \leqslant \chi^2_{\text{кр}}, \tag{3.21}$$

где $\chi^2_{\text{кр}}$ — критическое значение χ^2-критерия (приложение 5) для числа степеней свободы $f = k - 1$ и вероятности $P(\chi^2 \geqslant \chi^2_{\text{кр}})$, равной α.

При подтверждении гипотезы об однородности дисперсий вычисляют значение $\overline{S}$ и среднее взвешенное значение концентрации компонента $\overline{\overline{C}}_{\text{взв}}$ по формулам:

$$\overline{S} = \sqrt{\overline{S^2}}; \tag{3.22}$$

$$\overline{\overline{C}}_{\text{взв}} = \frac{\sum_{q=1}^{k} C_q n_q}{\sum_{q=1}^{k} n_q} \tag{3.23}$$

или

$$\overline{\overline{C}}_{\text{взв}} = \frac{\sum_{q=1}^{k} C_q N_q}{\sum_{q=1}^{k} N_q}. \tag{3.24}$$

В случае объединения выборок одинакового объема вычисляют значения $\overline{S^2}$ и $\overline{\overline{C}}$ по формулам:

$$\overline{S}^2 = \frac{\sum_{q=1}^{k} S_q^2}{k}, \qquad (3.25)$$

$$\overline{\overline{C}} = \frac{\sum_{q=1}^{k} \overline{C}_q}{k}, \qquad (3.26)$$

3.2.4. Примеры оценки погрешностей по ряду серий результатов измерений

Пример 1. В одном и том же СО проведено определение фосфора двумя методами: фотометрическим (в виде синего фосфорно-молибденового комплекса) и экстракционно-фотометрическим (в виде желтого фосфорно-ванадиевомолибденового комплекса). По первому методу число измерений $n_1 = 16$, выборочное среднее $\overline{C} = 0{,}0842\%$ и выборочная дисперсия $S_1^2 = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$. По второму $n_2 = 13$, $\overline{C} = 0{,}0758\%$ и $S_2^2 = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$. Для проверки однородности дисперсий, характеризующих сходимость измерений, вычисляем отношение дисперсий

$$\hat{F} = \frac{3{,}1 \cdot 10^{-6}}{1{,}9 \cdot 10^{-6}} = 1{,}6$$

и сопоставляем $\hat{F}$ с критическим значением $F_{кр}$ для доверительной вероятности 0,95. Для того, чтобы найти значение $F_{кр}$ необходимо воспользоваться таблицей приложения 3, отвечающей уровню значимости 0,05. В верхнем входе этой таблицы находим число f_1 (для большей дисперсии), в боковом — число f_2. На пересечении соответствующих строки и столбца расположено искомое значение $F_{кр}$. Для рассматриваемого примера ($\alpha = 0{,}05$; $f_1 = 15$; $f_2 = 12$) $F_{кр} = 2{,}6$, т, е. $\hat{F} < F_{кр}$.

Таким образом, изменчивость результатов параллельных измерений содержания фосфора фотометрическим и экстракционно-фотометрическим методами можно полагать одинаковой.

В соответствии с уравнениями (3.19), (3.22) и (3.23) вычисляем значения $\overline{S^2}$, $\overline{S}$ и $\overline{\overline{C}}$:

$$\overline{S}^2 = \frac{3{,}1 \cdot 15 + 1{,}9 \cdot 12}{15+12} 10^{-6} \approx 2{,}6 \cdot 10^{-6};$$

$$\overline{S} = \sqrt{2{,}6} \cdot 10^{-3} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \%;$$

$$\overline{\overline{C}} = \frac{0{,}0842 \cdot 16 + 0{,}0758 \cdot 13}{29} = 0{,}0804\ \%.$$

Пример 2. Через определенные промежутки времени в одной и той же пробе проведены четыре серии по пять параллельных измерений концентрации марганца титриметрическим персульфатно-серебряным методом и получены следующие результаты: $\overline{C}_1 = 1{,}128\%$, $S_1^2 = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$; $\overline{C}_2 = 1{,}122\%$, $S_2^2 = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$; $\overline{C}_3 = 1{,}141\%$, $S_3^2 = 9{,}9 \cdot 10^{-4}$; $\overline{C}_4 = 1{,}139\%$, $S_4^2 = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$.

Однородность значений S_1^2 S_2^2, S_3^2 и S_4^2 проверяем при $\alpha = 0{,}05$, для чего вычисляем отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий:

$$\hat{G} = \frac{9{,}9 \cdot 10^{-4}}{(2{,}0 + 2{,}9 + 9{,}9 + 2{,}6)\ 10^{-4}} = 0{,}57.$$

Для сопоставления $\hat{G}$ с критическим значением $G_{кр}$ необходимо воспользоваться таблицей приложения 4, отвечающей уровню значимости 0,05; в верхнем входе этой таблицы следует найти число $f = n - 1$, а в боковом — число k; значение $G_{кр}$ находят на пересечении соответствующих строки и столбца.

Для рассматриваемого примера ($\alpha = 0{,}05$; $f = 4$; $k = 4$) $G_{кр} = 0{,}63$, т. е.

$$\hat{G} = 0{,}57 < 0{,}63,$$

что указывает на однородность дисперсий.

В соответствии с уравнениями (3.25), (3.22) и (3.26) вычисляем значения $\overline{S}^2$, $\overline{S}$ и $\overline{\overline{C}}$:

$$\overline{S}^2 = \frac{2{,}0 + 2{,}9 + 9{,}9 + 2{,}6}{4}\ 10^{-4} = 4{,}4 \cdot 10^{-4};$$

$$\overline{S} = \sqrt{4{,}4} \cdot 10^{-2} = 2{,}1 \cdot 10^{-2}\ \%;$$

$$\overline{\overline{C}} = \frac{1{,}128 + 1{,}122 + 1{,}141 + 1{,}139}{4} = 1{,}132 \approx 1{,}13\ \%.$$

Пример 3. Определение содержания олова в одной и той же пробе выполнено различными методами: с применением переменнотоковой полярографии (хроматографическое отделение мешающих) проведено 7 измерений, выборочное среднее $\overline{C}_1 = 0{,}0082\%$, выборочное СКО $S_1 =$

$=8{,}6\cdot10^{-4}\%$; с применением переменнотоковой полярографии (отделение мешающих компонентов тиоацетамидом) проведено 10 измерений, $\overline{C}_2=0{,}0076\%$, $S_2=7{,}8\times$ $\times10^{-4}\%$; с применением инверсионной вольтамперометрии (отделение олова от мешающих компонентов дистилляцией в виде тетрабромида) проведено 6 измерений, $\overline{C}_3=0{,}0085\%$, $S_3=11\cdot10^{-4}\%$; фотометрическим методом с пирокатехиновым фиолетовым (отделение мешающих тиоацетамидом) проведено 11 измерений, $\overline{C}_4=0{,}0078\%$, $S_4=8{,}6\cdot10^{-4}\%$; с применением переменнотоковой полярографии (отделение олова от мешающих дистилляцией в виде тетрабромида) проведено 13 измерений, $\overline{C}_5=$ $=0{,}0080\%$, $S_5=8{,}6\cdot10^{-4}\%$.

Таким образом, по пяти независимым выборкам объемом $n_1=7$, $n_2=10$, $n_3=6$, $n_4=11$, $n_5=13$ найдены выборочные дисперсии, соответственно равные $74\cdot10^{-8}$; $61\cdot10^{-8}$; $121\cdot10^{-8}$; $74\cdot10^{-8}$ и $74\cdot10^{-8}$.

Для проверки однородности полученных дисперсий при уровне значимости 0,01 преобразуем СКО S_q по соотношению $S'_q=S_q\cdot10^4$; для вычисления значения критерия Бартлета $\widehat{B}$ составим расчетную таблицу 3.1.

ТАБЛИЦА 3.1

СРАВНЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛОВА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Номер серии измерений	n_q	$f_q=n_q-1$	S'_q	S'^2_q	$f_q S'^2_q$	$\lg S'^2_q$	$f_q \lg S'^2_q$	$1/f_q$
1	7	6	8,6	74	444	1,78	11,22	0,167
2	10	9	7,8	61	549	1,79	16,11	0,111
3	6	5	11	121	605	2,08	10,40	0,200
4	11	10	8,6	74	740	1,87	18,70	0,100
5	13	12	8,6	74	888	1,87	22,44	0,083
Сумма	—	42	—	—	3226	—	78,87	0,661

В соответствии с этой таблицей найдем:

$$\overline{S'}^2 = 3226/42 = 76{,}8$$

$$\lg \overline{S}^{12} = 1{,}89$$

$$\sum_{q=1}^{k} f_q \lg \overline{S'}^2 = 42 \cdot 1{,}89 = 79{,}38$$

$$\frac{1}{\sum_{q=1}^{k} f_q} = 0{,}024$$

$$A = 1 + \frac{0{,}661 - 0{,}024}{3\,(5-1)} = 1{,}053$$

$$\hat{B} = \frac{2{,}303}{1{,}053}(79{,}38 - 78{,}87) = 1{,}12.$$

Для сопоставления $\hat{B}$ с критическим значением $\chi^2_{кр}$ необходимо воспользоваться приложением 5, в верхнем входе которого следует отыскать значение α, а в боковом — число $f = k - 1$. На пересечении соответствующих строки и столбца расположено искомое значение $\chi^2_{кр}$.

Для рассматриваемого примера $\chi^2_{кр}$ ($\alpha = 0{,}01$ и $f = 4$) $= 13{,}3$; т. е. значение $\hat{B} = 1{,}12$ меньше, чем $\chi^2_{кр}$. Следовательно, все пять методик определения содержания олова по сходимости результатов можно считать равноточными и найти:

$$\bar{S}^2 = \bar{S}'^{\,2} \cdot 10^{-8} = 76{,}8 \cdot 10^{-8},$$

$$\bar{S} = \sqrt{76{,}8 \cdot 10^{-8}} \approx 9 \cdot 10^{-4}\ \%,$$

$$\bar{\bar{C}} = \frac{0{,}0082 \cdot 7 + 0{,}0076 \cdot 10 + 0{,}0085 \cdot 6 + 0{,}0078 \cdot 11 + 0{,}0080 \cdot 13}{7 + 10 + 6 + 11 + 13} =$$

$$= 0{,}0080\%.$$

3.2.5. Методика оценки концентрационной зависимости случайной погрешности результатов измерений

Оценки S, получаемые по уравнениям (3.11) и (3.12), обладают весьма широким доверительным интервалом, внутри которого заключено генеральное значение СКО σ. Надежность оценок существенно повышается, если использовать измерения не одной концентрации компонента, а результаты определения содержания этого компонента в диапазоне концентраций достаточно широком, чтобы оценить параметры линии регрессии S—C (где C — концентрация компонента). Построение такой линии основано на принципиально бесспорном утверждении о наличии положительной корреляции между концентрацией компонента и абсолютной величиной случайной погрешности анализа. При достаточно большом кон-

центрационном интервале этот фактор становится доминирующим, что позволяет надежно определить параметры линии регрессии. Дальнейшее совершенствование метода достигается использованием логарифмических координат. Преимущества этого приема связано с возможностью линейной аппроксимации $\lg S$—$\lg C$ и состоят в следующем: линейная интерполяция проводится обоснованнее и точнее, чем для других функций; при линейной аппроксимации облегчается исследование за счет возможности назначения более рациональных интервалов и уменьшения их числа (теоретически достаточно двух оценок S); облегчается проверка экспериментальных данных благодаря наглядному выявлению резко отклоняющихся измерений; существенно облегчается вычисление параметров линии регрессии.

Для получения линии регрессии

$$\lg S = b \lg C + \lg a \qquad (3.27)$$

(b — угловой коэффициент регрессии, $\lg a$ — свободный член) после определения значения S для каждой серии измерений средние результаты анализа $\overline{C}$ группируют в интервалы с диапазоном отношения концентраций 1,5—2,0 для каждого контролируемого компонента в одном и том же виде материала, проверяют однородность оценок S_j^2 дисперсий, объединяемых в одну группу выборок, и получают средние взвешенные значения $\overline{S}_\nu$ и $\overline{\overline{C}}_\nu$.

Далее вычисляют $\lg\overline{S}_\nu$ и $\lg\overline{\overline{C}}_\nu$ и проверяют гипотезу о наличии линейной связи между значениями $\lg\overline{S}_\nu$ и $\lg\overline{\overline{C}}_\nu$, для чего определяют по экспериментальным данным выборочное $(\hat{r})$ значение коэффициента парной корреляции по формуле

$$\hat{r} = \frac{h\sum_{\nu=1}^{h} \lg\overline{\overline{C}}_\nu \lg\overline{S}_\nu - \sum_{\nu=1}^{h} \lg\overline{\overline{C}}_\nu \sum_{\nu=1}^{h} \lg\overline{S}_\nu}{\sqrt{h\sum_{\nu=1}^{h} (\lg\overline{\overline{C}}_\nu)^2 - \left(\sum_{\nu=1}^{h} \lg\overline{\overline{C}}_\nu\right)^2} \times \sqrt{h\sum_{\nu=1}^{h} (\lg\overline{S}_\nu)^2 - \left(\sum_{\nu=1}^{h} \lg\overline{S}_\nu\right)^2}} \qquad (3.28)$$

где h — число концентрационных интервалов.

Заключение о том, что экспериментальные данные не противоречат гипотезе о наличии тесной линейной связи между $\lg\overline{S}_v$ и $\lg\overline{\overline{C}}_v$, принимают, если

$$\hat{r} \geqslant r_{кр}, \tag{3.29}$$

где $r_{кр}$ — критическое значение коэффициента корреляции r (приложение 6) для числа степеней свободы $f = h-2$. При подтверждении гипотезы о наличии линейной связи между величинами $\lg\overline{S}_v$ и $\lg\overline{\overline{C}}_v$ вычисляют с использованием метода наименьших квадратов параметры b и $\lg a$ уравнения (3.34) по формулам:

$$b = \frac{h\sum_{v=1}^{h}\lg\overline{\overline{C}}_v\lg\overline{S}_v - \sum_{v=1}^{h}\lg\overline{\overline{C}}_v\sum_{v=1}^{h}\lg\overline{S}_v}{h\sum_{v=1}^{h}(\lg\overline{\overline{C}}_v)^2 - \left(\sum_{v=1}^{h}\lg\overline{\overline{C}}_v\right)^2}, \tag{3.30}$$

$$\lg a = \frac{\sum_{v=1}^{h}(\lg\overline{\overline{C}}_v)^2\sum_{v=1}^{h}\lg\overline{S}_v - \sum_{v=1}^{h}\lg\overline{\overline{C}}_v\lg\overline{S}_v\sum_{v=1}^{h}\lg\overline{\overline{C}}_v}{h\sum_{v=1}^{h}(\lg\overline{\overline{C}}_v)^2 - \left(\sum_{v=1}^{h}\lg\overline{\overline{C}}_v\right)^2}. \tag{3.31}$$

После потенцирования уравнения (3.27) получают итоговое выражение концентрационной зависимости СКО, характеризующего сходимость или воспроизводимость результатов измерений концентрации данного компонента в определенном виде материала для той или иной методики химического анализа

$$S = a C^b. \tag{3.32}$$

3.2.6. Пример оценки концентрационной зависимости случайной погрешности результатов измерений

Получена совокупность 1957 единичных результатов определения молибдена в сплавах на никелевой основе в диапазоне концентраций 0,8—28,5%.

Для оценки концентрационной зависимости случайной погрешности, характеризующей сходимость результатов измерений, средние результаты были сгруппированы в следующие 4 интервала концентраций молибдена: 0,8—1,2%; 2,8—4,9%; 8,8—10,6%; 27,5—28,5%.

После проверки однородности оценок $\hat{S}^2_{сх}$, объединенных в одну группу выборок, получим для первого интервала $\bar{\bar{C}}=1{,}13\%$, $\bar{S}_{сх}=0{,}010\%$; для 2-го интервала $\bar{\bar{C}}=3{,}09\%$, $\bar{S}_{сх}=0{,}019\%$; для 3-го $\bar{\bar{C}}=9{,}77\%$, $\bar{S}_{сх}=0{,}032\%$; для 4-го $\bar{\bar{C}}=28{,}20\%$, $\bar{S}_{сх}=0{,}050\%$.

Для вычисления эмпирического коэффициента корреляции параметров b и $\lg a$ уравнения (3.27) составим расчетную таблицу 3.2,

ТАБЛИЦА 3.2

РАСЧЕТНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СЛУЧАЙНОЙ ПОГРЕШНОСТИ

$\bar{\bar{C}}$	$\bar{S}_{сх}$	$\lg\bar{\bar{C}}$	$\lg\bar{S}_{сх}$	$\lg\bar{\bar{C}}\cdot\lg\bar{S}_{сх}$	$(\lg\bar{\bar{C}})^2$	$(\lg\bar{S}_{сх})^2$
1,13	0,010	0,054	—2,00	—0,1080	0,003	4,000
3,09	0,019	0,49	—1,73	—0,848	0,240	2,993
9,77	0,032	0,99	—1,50	—1,485	0,980	2,250
28,20	0,050	1,45	—1,30	—1,885	2,102	1,690
Сумма	—	2,984	—6,53	—4,326	3,325	10,933

по данным которой и уравнению (3.34) получим

$$\hat{r}=\frac{4\,(-4{,}326)-2{,}984\,(-6{,}53)}{\sqrt{4\cdot 3{,}325-(2{,}984)^2}\,\sqrt{4\cdot 10{,}993-(-6{,}53)^2}}=0{,}996$$

Для сопоставления выборочного значения коэффициента корреляции с его критическим значением в верхнем входе приложения 6 находим значение α, а в боковом — число $f=h-2$. На пересечении соответствующих строки и столбца расположено искомое значение $r_{кр}$.

Для нашего примера $r_{кр}=0{,}950$ ($\alpha=0{,}05$ и $f=2$), т. е. значение $\hat{r}=0{,}996>0{,}950$, следовательно, экспериментальные данные не противоречат гипотезе о наличии линейной связи между величинами $\lg\bar{\bar{C}}$ и $\lg\bar{S}_{сх}$.

Вычисляем b и $\lg a$:

$$b=\frac{4\,(-4{,}326)-2{,}984\,(-6{,}53)}{4\cdot 3{,}325-(2{,}984)^2}=0{,}50,$$

$$\lg a=\frac{3{,}325\,(-6{,}53)-2{,}984\,(-4{,}326)}{4\cdot 3{,}325-8{,}904}=-2{,}00.$$

Следовательно, в логарифмической форме полученная зависимость среднего квадратического отклонения, характеризующего сходимость измерений содержания молибдена от его концентрации, имеет вид

$$\lg S_{сх} = 0{,}50 \lg C - 2{,}00 \qquad (3.33)$$

или после потенцирования

$$S_{сх} = 0{,}010 \sqrt{C}. \qquad (3.34)$$

Рассмотренные выше способы математико-статистической обработки экспериментальных данных позволяют оценить значение СКО, характеризующих все составляющие случайной погрешности измерения: меж- и внутрилабораторную воспроизводимость, сходимость и повторяемость. Особенно важное значение имеет методика оценки параметров концентрационной зависимости СКО $\sigma_к$, характеризующего межлабораторную воспроизводимость; при достаточно большом объеме выборки подобные зависимости могут использоваться для сопоставления точности измерений в нашей стране и за рубежом, нормирования погрешности измерений и решения на этой основе многочисленных задач метрологического обеспечения аналитического контроля в отрасли.

3.3. Показатели точности среднего результата измерений

В соответствии с методикой МИ 1317—86, утвержденной Госстандартом взамен ГОСТ 8.011—72, погрешность измерений может выражаться следующими характеристиками генеральной совокупности и их статистическими оценками: СКО погрешности измерений; границами, в пределах которых погрешность находится с заданной вероятностью; характеристиками случайной и систематической составляющей погрешности измерений, т. е. СКО соответственно случайной составляющей погрешности и неисключенной систематической погрешности (или границами в которых неисключенная систематическая погрешность находится с заданной вероятностью).

При наличии информации о нормированных значениях СКО $\sigma_к$, выступающих в качестве характеристик генеральной совокупности, а также допускаемой погрешности СО и допускаемой неисключенной погрешности МВИ, оцениваемой на основе воспроизведения аттестованных характеристик СО, обобщающую характеристи-

ку погрешности среднего результата измерений — границы, в пределах которых погрешность находится с заданной вероятностью, — можно оценить, используя положения ГОСТ 8.207—76, в соответствии с этим стандартом при известном значении генеральной величины $\sigma_к$ доверительные границы случайной погрешности ε результата измерений для $1-\alpha=0{,}95$ (без учета знака) находят по формуле

$$\varepsilon = 1{,}96\,\sigma_к, \qquad (3.35)$$

а границы неисключенной систематической погрешности θ результата измерений химического состава при ее оценивании на основе применения СО для равномерного распределения можно вычислить по формуле (без учета знака)

$$\theta = K_0 \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2}, \qquad (3.36)$$

где θ_1 — неисключенная систематическая погрешность методики, установленная на основе применения СО; θ_2— погрешность СО, использованного для оценки величины θ_1; K_0 — коэффициент, принимаемый для доверительной вероятности 0,95 равным 1,1.

При выполнении неравенства $\theta<0{,}8\sigma_к$ неисключенными систематическими погрешностями пренебрегают и принимают, что граница погрешности результата измерений $\Delta=\varepsilon$, а в случае, когда $\theta>8\sigma_к$, полагают $\Delta=\theta$ (погрешность, возникающая из-за пренебрежения одной из составляющих погрешности при выполнении обоих указанных неравенств не превышает 15%).

По установленному, исходя из реально возможного резерва точности, порядку (п. 3.6) к применению для контроля продукции в отрасли допускаются методики, для которых значение θ_1, оцененное путем воспроизведения аттестованных характеристик СО, не превышает $0{,}5\sigma_к$, а допускаемая погрешность используемых в этой цели ГСО для химического анализа нормируется на уровне $0{,}8\sigma_к$. Для рассматриваемой ситуации в соответствии с уравнением (3.36) $\theta\approx\sigma_к$, то есть при оценке границ, в пределах которых находится погрешность с заданной вероятностью, необходимо учитывать как случайную, так и систематическую ее составляющие. В этом случае значение Δ (без учета знака) допускается вычислять по формуле

$$\Delta = K S_\Sigma, \qquad (3.37)$$

где значения K и S_Σ определяются уравнениями:

$$K = \frac{1{,}96\,\sigma_к + 1{,}1\sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2}}{\sigma_к + \sqrt{(\theta_1^2 + \theta_2^2)/3}} \tag{3.38}$$

$$S_\Sigma = \sqrt{(\theta_1^2 + \theta_2^2)/3 + \sigma_к^2}. \tag{3.39}$$

Решая уравнение (3.37) с учетом принятых в отрасли ограничений для допускаемых значений θ_1 и θ_2, находим выражение, характеризующее границы погрешности результата измерений химического состава для доверительной вероятности 0,95 (без учета знака)

$$\Delta = 2{,}2\,\sigma_к\,. \tag{3.40}$$

3.4. Оперативный контроль точности среднего результата измерений

Вследствие недостаточной стабильности факторов, определяющих уровень погрешности химико-аналитических измерений, обычно применяемые приемы метрологического обеспечения (поверка, аттестация и т. д.) необходимо дополнять систематически выполняемым оперативным контролем погрешности средних результатов измерений. В большинстве случаев в практике аналитических лабораторий предприятий черной металлургии оперативный контроль проводят на основе воспроизведения аттестованных характеристик СО. Хотя понятие «воспроизведение аттестованных характеристик СО» терминологически, видимо, недостаточно корректно (размер или единица физической величины воспроизводятся самой мерой, в данном случае — СО), широкое распространение и понятность этого выражения позволяют использовать его в дальнейшем, когда речь пойдет об оценке погрешности результатов измерений в смысле контрольного измерения воспроизводимой СО аттестованной характеристики с применением контролируемой методики. При отсутствии необходимых для оперативного контроля СО допустимы другие его способы, среди которых наибольшее распространение получил метод добавок «стандартных» растворов. Ниже рассматриваются методические вопросы оперативного контроля точности отдельно взятого среднего результата измерений с применением как СО, так и «стандартных» растворов.

3.4.1. Контроль на основе измерений аттестованных характеристик СО

Требования о необходимости оперативного контроля результатов анализа на основе воспроизведения аттестованных характеристик СО установлены большинством государственных стандартов на методы химического анализа материалов черной металлургии (ГСХА)[1]. Сущность оперативного контроля заключается в том, что перед началом смены или одновременно с анализом какой-либо партии производственных проб проводят измерение содержания контролируемого компонента в СО и по данным воспроизведения аттестованной характеристики принимают решение о качестве результатов анализа одновременно контролируемой группы проб: при выполнении требований к точности измерений состава СО делают вывод об удовлетворительном качестве измерений состава производственных проб.

Надежность этого приема обеспечивается при точном соответствии области распространения используемой методики составу производственных проб (включая содержание мешающих анализу компонентов) и правильном выборе типа СО, поэтому отраслевая нормативно-техническая документация устанавливает, что определение типа СО для оперативного контроля должно проводиться руководителем лаборатории. В то же время, требование о близости содержания контролируемого компонента в СО и производственных пробах не является обязательным: в пределах диапазона измерений той или иной методики обеспечивается примерно одинаковое, близкое к оптимальному, количество контролируемого вещества перед измерением аналитического сигнала (путем варьирования навесок и аликвот). Кроме того, это требование при контроле готовой продукции, где заранее неизвестен состав производственных проб, оказывается во многих случаях невыполнимым.

При анализе требований ГСХА к оперативному контролю точности результата измерений необходимо учитывать, что в настоящее время они еще не регламентируют допускаемые значения Δ или $\sigma_к$. В соответствии с требованиями ГСХА точность среднего результата из-

[1] В дальнейшем в качестве ГСХА рассматриваются все государственные стандарты, распространяющиеся на методы измерения химического состава материалов черной металлургии.

мерений химического состава признается удовлетворительной, если: а) размах результатов одновременно выполняемых трех или двух единичных измерений содержания контролируемого компонента в СО не превышает допускаемые стандартом расхождения d_3 (или d_2) (это требование распространяется также на результаты параллельных измерений состава производственных проб); б) средний результат трех или двух параллельных измерений установленного в СО содержания компонента отличается от аттестованной характеристики не более чем на $0{,}5d_3$ $(0{,}6d_2)$.

Рассмотрим метрологическое содержание наиболее важного требования ГСХА о том, что средний результат $\overline{C}$, например, трех параллельных измерений содержания контролируемого компонента в СО не должен отличаться от аттестованной характеристики C° более чем на половину величины допускаемых расхождений $d_3 = 3{,}31\sigma_{сх}$. При условии, что в ходе разработки методики систематическая составляющая погрешности исключена с достаточной полнотой, регламентированное ГСХА различие $|\overline{C} - C^\circ|$ для нормального закона распределения должно соответствовать неравенству

$$|\overline{C} - C^0| \leqslant 0{,}5\, d_3 \leqslant U_{кр}\, \sigma_к\,, \qquad (3.41)$$

откуда

$$U_{кр} \approx 1{,}65\, \frac{\sigma_{сх}}{\sigma_к}\,. \qquad (3.42)$$

Принятое для определения $U_{кр}$ значение α в выражении (3.42) можно было бы интерпретировать как характеристику вероятности признать на основании воспроизведения состава СО неверным средний результат анализа контролируемого объекта, когда на самом деле он верен. Однако согласно требованиям ГСХА при невыполнении условия (3.41) партия результатов измерения состава одновременно контролируемых производственных проб не бракуется, а подвергается повторной проверке. Поэтому значение α целесообразно рассматривать как характеристику доли повторных (контрольных) измерений, регламентируемую ГСХА при соответствии метрологических характеристик методики установленным нормам. Согласно требованиям ГСХА результаты измерений химического состава производственных проб бракуют лишь при повторном невыполнении

соотношения (3.41), связанном практически во всех случаях с нарушением нормального хода анализа.

При современном состоянии аналитического контроля черных металлов отношение $\sigma_к : \sigma_{сх}$ можно принять равным 1,2 (см. п. 3.7), т. е. значение α, определяемое соотношением (3.42), оказывается равным $\sim 15\%$, однако оно резко повышается в случае существенного вклада в погрешность неисключенных остатков ее систематической составляющей или недостаточного уровня обеспечения единства измерений, приводящего, в частности, к более высоким отношениям $\sigma_к : \sigma_{сх}$. Достаточно жесткие требования к объему повторного анализа СО в ходе оперативного контроля точности результатов измерений обоснованы тем, что при измерении химического состава материалов черной металлургии особенно важно ограничение вероятности ошибок не первого, а второго рода β, т. е. вероятности признать на основании воспроизведения аттестованных характеристик СО годным неверный результат измерений и квалифицировать вследствие этого годной какую-либо партию некондиционной продукции.

3.4.2. Контроль на основе применения метода добавок

Контроль точности результатов химического анализа по методу добавок обычно проводят путем использования так называемых «стандартных» растворов, содержащих установленное с достаточной точностью количество контролируемых компонентов. Количество вводимой со «стандартным» раствором добавки должно соответствовать предполагаемому содержанию контролируемого компонента в производственных пробах. Наиболее эффективны добавки к пробам (после их растворения), аналогичным по вещественному составу анализируемому материалу, но не содержащим контролируемый компонент.

При проведении оперативной проверки точности результатов анализа на основе применения метода добавок заключение о том, что погрешность измерений не выходит за допустимые пределы правомерно, если данные проверки удовлетворяют неравенствам

$$C_{д\,max} - C_{д\,min} \leqslant d_з; \qquad (3.43)$$

$$|\bar{C}_д - C_д| \leqslant U_{кр}\,\sigma_к, \qquad (3.44)$$

где $C_{дmin}$ и $C_{дmax}$ — минимальный и максимальный результаты параллельных измерений содержания введенной добавки; $\overline{C}_д$ — средний результат воспроизведения содержания введенной добавки $C_д$.

Полагая, что объем повторного контроля при использовании метода добавок целесообразно сохранить таким же, какой предусмотрен требованиями ГСХА для применения СО, получим

$$|\overline{C}_д - C_д| \leqslant 0{,}5\, d_з. \tag{3.45}$$

Рассмотренную выше процедуру нельзя распространять на те пробы, которые содержат неизвестное количество контролируемого компонента. Действительно, расчетное значение

$$\overline{C}'_д = \overline{C}_Σ - \overline{C}_{пр} \tag{3.46}$$

($\overline{C}_Σ$ — средний результат анализа какой-либо пробы, содержащей контролируемый компонент, с добавкой; $\overline{C}_{пр}$ — то же, но без добавки) остается тем же, если методика химического анализа, например, завышает результаты измерений на постоянную величину $\Delta_п$

$$(\overline{C}_Σ + \Delta_п) - (\overline{C}_{пр} + \Delta_п) = \overline{C}'_д, \tag{3.47}$$

т. е. подобный эксперимент может не вскрыть наличие систематической погрешности в результатах измерений при содержании в пробе неизвестного количества контролируемого компонента.

3.5. Статистическое регулирование точности ряда результатов измерений

Оперативный контроль точности измерений химического состава целесообразно дополнить ее статистическим регулированием, которое заключается в сопоставлении данных двух или ряда проверок точности результатов измерений, например, на основе воспроизведения аттестованных характеристик СО и использования полученной информации для оперативного вмешательства в процедуру выполнения измерений с целью установить и устранить причины, вызывающие выход результатов измерения за установленные пределы.

Если сопоставление результатов двух, следующих одна за другой, оперативных проверок не требует какого-либо графического представления данных, то для ста-

тистического регулирования точности измерений на основе информации, получаемой от нескольких проверок, весьма удобно графическое отображение этой информации в виде контрольных карт. Правила статистического регулирования технологических процессов при нормальном распределении контролируемого параметра устанавливает ГОСТ 15893—77 (СТ СЭВ 2835—80).

Контрольные карты ведут отдельно для каждой конкретной МВИ содержания какого-либо компонента, а при большом объеме измерений — для отдельных измерительных установок, исполнителей анализа и т. д., фиксируя на специальных диаграммах карты значения обеих метрологических характеристик, нормируемых ГСХА: отклонения $\overline{C}—C^{\circ}$ воспроизведенного содержания $\overline{C}$ компонента, аттестованного в СО, от значения аттестованной характеристики C° и размаха результатов параллельных измерений $C_{max}—C_{min}$.

В том случае, когда диапазон измерений МВИ включает несколько концентрационных интервалов, для которых ГСХА (или аттестат на МВИ) регламентирует различные значения допускаемых расхождений d_2, регулируемые характеристики целесообразно наносить на контрольную карту в долях соответствующего значения d_2.

Порядок заполнения контрольных карт показан на рис. 1. На верхней диаграмме фиксируют значение $\overline{C}—C^{\circ}$ (в долях d_2), при этом контрольные границы, показанные пунктирными линиями, отстоят от верхней и нижней границы диаграммы с таким расчетом, чтобы имелась возможность наносить на контрольную карту результаты оперативного контроля, выходящие за допускаемые пределы. Аналогичным образом строится и диаграмма размахов $C_{max}—C_{min}$.

Между диаграммами наносят данные оперативного контроля, необходимые для ведения контрольной карты.

Надежность выводов, основанных на анализе контрольной карты, повышается по мере увеличения числа оперативных проверок. Так, измерения достаточно надежны, если за внешние границы диаграммы не выходит ни одна из 25 точек, не более одной из 35 и не более двух из 100. В то же время, если большое число точек, зафиксированных на контрольной карте, находятся за внешними контрольными границами, то это со строгой очевидностью свидетельствует об отсутствии подконт-

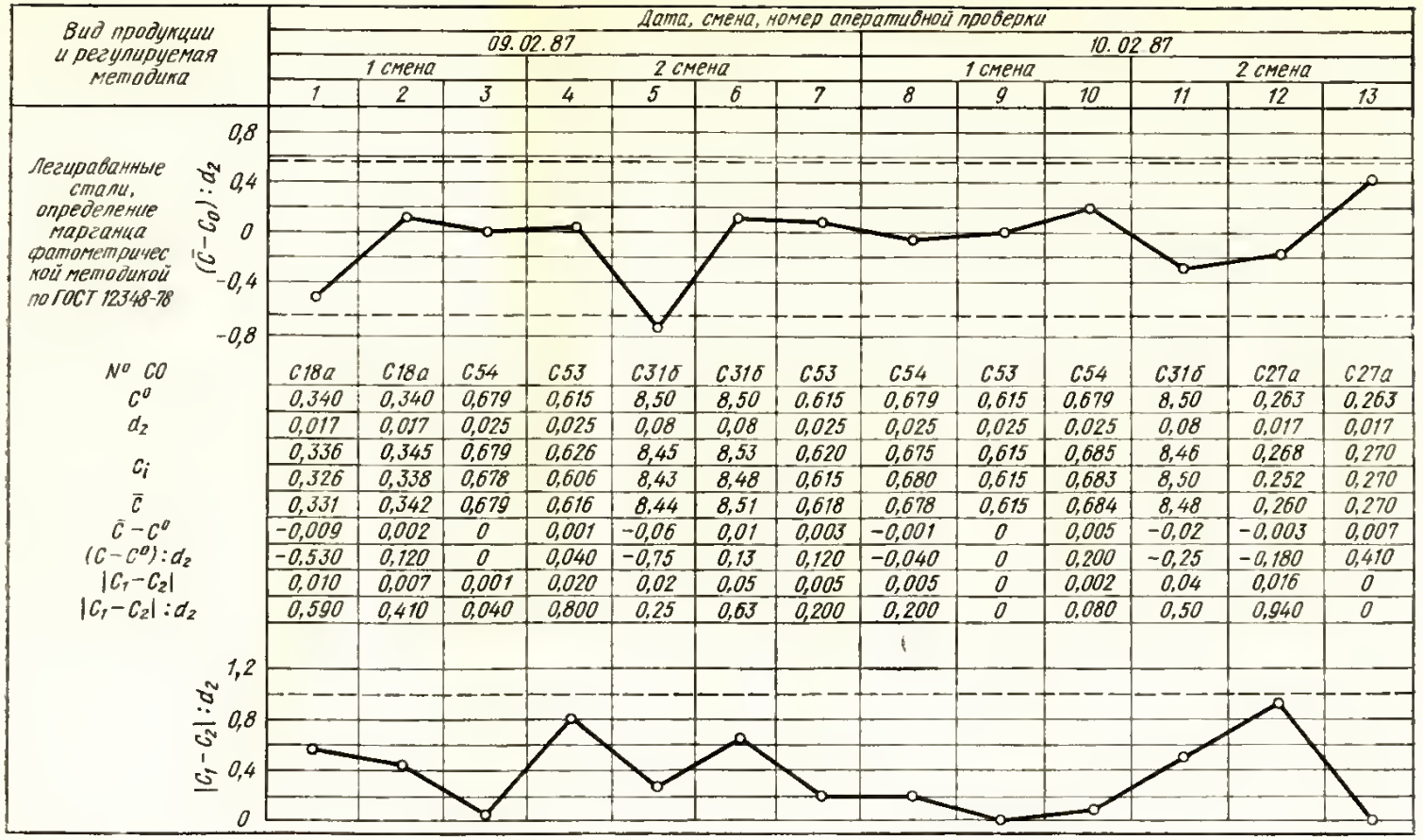


Рис. 1. Пример заполнения контрольной карты для статистического регулирования точности измерений содержания марганца в легированных сталях

рольности измерительного процесса. В этом случае недостаточно только повторить измерения, так как временное самопроизвольное возвращение в подконтрольное состояние может часто наблюдаться и в тех случаях, когда причина потери подконтрольности не устранена.

Предупредительным сигналом может быть группирование точек около верхней и нижней контрольной границы диаграммы. Так, если выше или ниже средней линии контрольной карты лежат более 12 из 15 точек, более 15 из 20 точек, более 18 из 25 точек, более 21 из 30 точек, то это свидетельствует о тенденции к выходу процесса из подконтрольного состояния.

Можно использовать также критерии длины восходящих и нисходящих серий, понимая под длиной серии последовательность одинаковых знаков (+ или —) при переходе от результатов одной оперативной проверки к другой. Если число проверок равно 20, то длина серий не должна превышать четырех, а при 150 проверках — пяти подряд отклонений одного знака от средней линии контрольной карты.

Внезапные нерегулярные колебания уровня точности можно обнаружить с помощью серий, расположенных выше и ниже средней линии, а постепенное смещение центра рассеивания — как с помощью серий, лежащих выше и ниже средней линии, так и с помощью восходящих и нисходящих серий и т. д.

Из изложенного ясно, что основное преимущество техники контрольных карт состоит в том, что сопоставление данных последовательных проверок позволяет вскрыть тенденцию процесса измерений к выходу из подконтрольного состояния, когда изменения условий анализа еще не повлияли существенно на результаты измерений.

3.6. Показатели точности совокупности результатов химико-аналитических измерений

Исследование достаточно большой совокупности данных воспроизведения аттестованных характеристик СО (50—100 и более средних результатов измерений) позволяет получить информацию для полного и достоверного описания качества измерений химического состава, выполняемых в соответствии с определенной МВИ. При исследовании совокупность данных оперативного контроля рассматривают как выборку из гене-

ральной совокупности химико-аналитических измерений по определенной МВИ и по оценкам параметров выборки проверяют гипотезы об уровне генеральных параметров, которыми в данном случае являются показатели точности измерений. Для определения качества совокупности результатов химико-аналитических измерений необходимо: определить контролируемые показатели точности; установить нормы точности, распространяющиеся на совокупность результатов измерений; оценить выборочное значение показателей точности; сформулировать гипотезы для выявления соответствия фактически достигнутых показателей установленным нормам и критерии для проверки этих гипотез; сопоставить фактические показатели точности с допускаемыми значениями для принятого уровня ошибок первого и второго рода.

Показателями точности совокупности результатов воспроизведения аттестованных характеристик СО являются: СКО $\sigma_{сх}$ ($\sigma_п$), характеризующее сходимость (повторяемость) измерений; СКО $\sigma_к$ (если измерения выполняются в одной лаборатории — СКО $\sigma_в$), характеризующее воспроизводимость измерений; смещение $\Delta_п$ генерального среднего воспроизведенных содержаний от действительного (аттестованного) значения $C°$, характеризующее правильность измерений. Точность воспроизведений аттестованных характеристик СО, а следовательно, измерений состава производственных проб, можно полагать удовлетворительной, если значения $\sigma_{сх}$, $\sigma_к$ и $\Delta_п$ не превышают установленных норм $\sigma_{сх,н}$, $\sigma_{к,н}$ и $\Delta_{п,н}$. Наиболее просто может быть нормировано значение $\sigma_{сх,н}$, поскольку оно однозначно задается величиной допускаемых ГСХА расхождений между параллельными измерениями $d_з$.

$$\sigma_{сх,\,н} = d_з/3{,}31 \approx 0{,}3\,d_з. \qquad (3.48)$$

Если принять, что отношение $\sigma_к : \sigma_{сх}$ для измерений химического состава материалов черной металлургии находится на уровне 1,2 (см. п. 3.7), получим

$$\sigma_{к,\,н} = 1{,}2\,\sigma_{сх,\,н} \approx 0{,}4\,d_з. \qquad (3.49)$$

При нормировании допускаемого систематического смещения $\Delta_{п,н}$ генерального среднего измерений относительно действительного значения $C°$ полагают, что это смещение, не превышающее 0,5 СКО $\sigma_к$, вполне допустимо, так как не влечет за собой практически важных последствий. Действительно, как следует из уравнения

(3.40), погрешность результата измерений возрастает при этом не более, чем на 10%. Следовательно,

$$\Delta_{п,\,н} = 0{,}5\,\sigma_{к,\,н} \approx 0{,}2\,d_3. \qquad (3.50)$$

Для других отношений $\sigma_к : \sigma_{сх}$ значение норм точности $\sigma_{к,н}$ и $\Delta_{п,н}$ приведены ниже (в долях d_3):

$\sigma_к : \sigma_{сх}$	$\sigma_{к,\,н}$	$\Delta_{п,\,н}$
1	0,3	0,15 .
2	0,6	0,3

Выборочное значение показателей точности совокупности измерений можно определить следующим образом. Если после выполнения N серий воспроизведений аттестованной характеристики СО вычислить среднее арифметическое $\overline{C}_j$ результатов n параллельных измерений для каждого воспроизведения состава СО, оценить разность δ_j

$$\delta_j = \overline{C}_j - C^\circ \qquad (3.51)$$

и найти среднюю разность $\overline{\delta}$

$$\overline{\delta} = \sum_{j=1}^{N} \delta_j / N \qquad (3.52)$$

($\Sigma\delta_j$) — алгебраическая сумма значений δ_j), то эта величина будет оценкой смещения $\Delta_п$, так как

$$M\{\overline{\delta}\} = \Delta_п, \qquad (3.53)$$

где $M\{\overline{\delta}\}$ — математическое ожидание величины $\overline{\delta}$.

Далее, если для каждого воспроизведения состава СО найти значение R_j

$$R_j = (C_{max} - C_{min})_j \qquad (3.54)$$

и средний размах $\overline{R}$

$$\overline{R} = \sum_{j=1}^{N} R_j / N, \qquad (3.55)$$

то эту величину можно использовать для оценки значения $\sigma_{сх}$, так как

$$M\{\overline{R}\} = \alpha_n\,\sigma_{сх}, \qquad (3.56)$$

где $M\{\overline{R}\}$ — математическое ожидание величины $\overline{R}$; α_n — функция, зависящая от числа параллельных измерений (для $n=3$ $\alpha_n=1{,}693$ и для $n=2$ $\alpha_n=1{,}128$) (приложение 7).

Наконец, если найти среднее арифметическое $\bar{\bar{C}}$ для N результатов химического анализа CO, то величина $S_к$, вычисленная по формуле (3.12) при $N_к = N$ будет представлять собой оценку $\sigma_к$, поскольку

$$M\{S_к\} = \sigma_к, \tag{3.57}$$

где $M\{S_к\}$ — математическое ожидание величины $S_к$.

Доверительные интервалы, покрывающие величины $\Delta_п$, $\sigma_{сх}$ и $\sigma_г$ с заданной вероятностью P, определяются уравнениями

$$P\left\{|\bar{\delta}| - U_{кр}\frac{\sigma_к}{\sqrt{N}} < |\Delta_п| < |\bar{\delta}| + U_{кр}\frac{\sigma_к}{\sqrt{N}}\right\} = 1-\alpha, \tag{3.58}$$

$$P\left\{\frac{\bar{R}}{\alpha_n}\,\frac{1}{1+U_{кр}\dfrac{\nu_n}{\sqrt{N}}} < \sigma_{сх} < \frac{\bar{R}}{\alpha_n}\,\frac{1}{1-U_{кр}\dfrac{\nu_n}{\sqrt{N}}}\right\} =$$

$$= 1-\alpha, \tag{3.59}$$

$$P\left\{S_к\sqrt{\frac{N-1}{\chi^2_{кр1}}} < \sigma_к < S_к\sqrt{\frac{N-1}{\chi^2_{кр2}}}\right\} = 1-\alpha, \tag{3.60}$$

где ν_n — функция, значение которой зависит от числа параллельных измерений ($\nu_n = 0{,}525$ для $n=3$ и $0{,}756$ для $n=2$) (приложение 7); $\chi^2_{кр1}$ и $\chi^2_{кр2}$ — критические значения χ^2 — критерия для вероятности $P(\chi^2 > \chi^2_{кр})$, равной $\alpha/2$ и $1-\alpha/2$ соответственно.

При исследовании точности совокупности результатов измерений подвергается проверке гипотеза H_0 о том, что показатели качества измерений соответствуют установленным нормам, против альтернативы H_1, что показатели качества выходят за пределы норм. Для проверки гипотез:

$$H_0^{(1)}: \sigma_{сх} \leqslant \sigma_{сх,\,н} \tag{3.61}$$

$$H_0^{(2)}: \sigma_к \leqslant \sigma_{к,\,н} \tag{3.62}$$

$$H_0^{(3)}: |\Delta_п| \leqslant \Delta_{п,\,н} \tag{3.63}$$

против альтернативы

$$H_1^{(1)}: \sigma_{сх} > \lambda\,\sigma_{сх,\,н} \tag{3.64}$$

$$H_1^{(2)}: \sigma_к > \lambda\,\sigma_{к,\,н} \tag{3.65}$$

$$H_1^{(3)}: |\Delta_п| > \Delta_{п,\,н} \tag{3.66}$$

(λ — коэффициент, величина которого не должна превышать 1,1) используют критерии

$$R \leqslant \sigma_{\text{сх, н}}\, a_n \left(1 - U_{\text{кр}} \frac{\nu_n}{\sqrt{N}}\right) \tag{3.67}$$

$$S_{\text{к}} \leqslant \sigma_{\text{к,н}} \sqrt{\frac{\chi^2_{\text{кр}}\, 2\,(f = N-1)}{N-1}} \tag{3.68}$$

$$\overline{|\delta|} \leqslant \Delta_{\text{п, н}} - \frac{U_{\text{кр}}\, \sigma_{\text{к, н}}}{\sqrt{N}} \tag{3.69}$$

Критерии (3.67)—(3.69) с доверительной вероятностью не менее 0,90 позволяют вскрыть неверность проверяемой гипотезы как только $\sigma_{\text{сх}}$, $\sigma_{\text{к}}$ и $\Delta_{\text{п}}$ превысят уровень нормированных значений. Вероятность ошибки первого рода, т. е. вероятность признать нулевую гипотезу H_0 неверной, когда она верна, при использовании указанных критериев зависит от числа совокупно рассматриваемых средних результатов воспроизведения аттестованных характеристик СО. При $N = 100$ вероятность ошибки первого рода приближается к 10%. В табл. 3.3 показаны допускаемые значения $\overline{R}$(Дсх), $S_{\text{к}}$(Дв) и $\overline{|\delta|}$(Дп) в зависимости от отношения $\sigma_{\text{к}}$: $\sigma_{\text{сх}}$, числа n параллельных измерений и количества N средних результатов воспроизведения аттестованной характеристики СО (в долях СКО $\sigma_{\text{к}}$ и допускаемых расхождений d_3).

Экспериментальную оценку фактического уровня метрологических характеристик измерений химического состава следует проводить, выбрав СО таким образом, чтобы был охвачен весь диапазон концентраций контролируемого элемента, регламентированный ГСХА или аттестатом на МВИ. В случае, когда имеется информация о концентрационной зависимости составляющих погрешности (в первую очередь, величина СКО $\sigma_{\text{к}}$) допустимо ограничиться двумя СО, аттестованные характеристики которых соответствуют верхней и нижней границе диапазона измерений по МВИ.

При использовании для исследования фактической точности измерений двух или нескольких СО целесообразно нормировать результаты контрольных воспроизведений аттестованных в СО содержаний компонентов

ТАБЛИЦА 3.3

ДОПУСКАЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

N	В долях $\sigma_к$							
	$Д_{сх}$ при $\sigma_к$:$\sigma_{сх}$, равном						$Д_в$	$Д_п$
	1,0		1,2		2,0			
	n=2	n=3	n=2	n=3	n=2	n=3		
50	0,90	1,4	0,75	1,2	0,45	0,70	0,85	0,20
55	0,90	1,5	0,75	1,2	0,45	0,75	0,85	0,25
60	0,90	1,5	0,75	1,2	0,50	0,75	0,85	0,25
65	0,90	1,5	0,75	1,2	0,50	0,75	0,85	0,25
70	0,95	1,5	0,75	1,2	0,50	0,75	0,85	0,25
75	0,95	1,5	0,80	1,2	0,50	0,75	0,90	0,30
80	0,95	1,5	0,80	1,2	0,50	0,75	0,95	0,30
85	0,95	1,5	0,80	1,2	0,50	0,80	0,95	0,30
90	0,95	1,5	0,80	1,2	0,50	0,80	0,95	0,30
95	1,0	1,5	0,80	1,2	0,50	0,80	0,95	0,30
100	1,0	1,5	0,80	1,2	0,50	0,80	0,95	0,30
125	1,0	1,5	0,80	1,3	0,50	0,80	1,0	0,30
150	1,0	1,5	0,85	1,3	0,50	0,80	1,0	0,35

по величине $\sigma_к$ или d_3[1]. Примеры подобного нормирования приведены в главе 6, где излагается методическая схема аттестации МВИ на основе сопоставления точностных характеристик совокупности результатов воспроизведения установленных в СО содержаний компонентов с установленными требованиями.

3.7. Точность аналитического контроля материалов черной металлургии

Из рассмотрения показателей точности химико-аналитических измерений (п. 3.3) следует, что наиболее важной их метрологической характеристикой является СКО $\sigma_к$, которое в условиях действующего в отрасли метрологического контроля с применением СО и, в частности, внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий обеспечивает объективную и более полную, чем другие показатели, информацию о реальных погрешностях измерений. Поэтому регламентирование СКО, характеризующего межлабораторную воспро-

[1] До окончания согласования всех ГСХА с ГОСТ 8.505—84 исключать нормирование погрешности в долях d_3 (или d_2) нецелесообразно, особенно, если речь идет о ее соответствии требованиям ГСХА (например, при аттестации СОП).

$Д_{сх}$, $Д_в$ и $В_п$

В долях d_2							
$Д_{сх}$ при n, равном		$Д_в$ при $\sigma_к:\sigma_{сх}$, равном			$Д_п$ при $\sigma_х:\sigma_{сх}$, равном		
2	3	1,0	1,2	2,0	1,0	1,2	2,0
0,35	0,50	0,30	0,40	0,65	0,08	0,10	0,15
0,35	0,55	0,30	0,40	0,65	0,08	0,10	0,15
0,35	0,55	0,30	0,40	0,65	0,09	0,10	0,20
0,35	0,55	0,30	0,40	0,65	0,09	0,10	0,20
0,35	0,55	0,30	0,40	0,65	0,10	0,10	0,20
0,35	0,55	0,35	0,40	0,65	0,10	0,10	0,20
0,35	0,55	0,35	0,40	0,65	0,10	0,10	0,20
0,35	0,55	0,35	0,40	0,65	0,10	0,10	0,20
0,35	0,55	0,35	0,40	0,65	0,10	0,10	0,20
0,35	0,55	0,35	0,40	0,65	0,10	0,15	0,20
0,35	0,55	0,35	0,40	0,65	0,10	0,15	0,20
0,40	0,55	0,35	0,45	0,70	0,10	0,15	0,25
0,40	0,55	0,35	0,45	0,70	0,10	0,15	0,25

изводимость измерений химического состава, представляет собой первоочередную задачу нормирования точности химического анализа.

Наиболее трудоемкий этап нормирования точности — исследование больших информативных массивов (10^3—10^6 средних результатов измерений химического состава) с целью оценить фактический уровень регламентируемых показателей. Используемая в ИСО ЦНИИчермета методическая схема оценки точности измерений химического состава основана как на использовании получаемых при аттестации ГСО экспериментальных данных, так и на обработке результатов отечественных и зарубежных работ, направленных, с одной стороны, на установление общих закономерностей, формирующих концентрационную зависимость случайной погрешности количественного анализа, а с другой, показателей, характеризующих воспроизводимость и сходимость (повторяемость) измерений химического состава. В наиболее общей форме связь случайной погрешности аналитических измерений с концентрацией контролируемого компонента может быть представлена уравнением, предложенным Е. Д. Прудниковым

$$\sigma^2 = \sigma^2_{адд} + \sigma^2_{тр} + \sigma^2_{мульт}, \qquad (3.70)$$

где $\sigma_{адд}$ — СКО, характеризующее погрешность, не зависящую от концентрации компонента; $\sigma_{тр}$ — то же для транзитивной составляющей ($\sigma_{тр}=a\sqrt{C}$); $\sigma_{мульт}$ — для мультипликативной составляющей, пропорциональной концентрации компонента.

В определенных условиях любая из составляющих погрешности может, вообще говоря, быть доминирующей, однако практически ситуация, когда $\sigma \approx \sigma_{адд}$, свидетельствует о невозможности измерения полезного сигнала на фоне флуктуационных помех, а при $\sigma \approx \sigma_{мульт}$, по-видимому, можно говорить о существенном вкладе той или иной составляющей неисключенной систематической погрешности. Поэтому математическая модель, положенная в ИСО ЦНИИчермета в основу обработки данных по оценке точности результатов химического анализа, основана на допущении, что при достаточной проработке той или иной химической методики и при корректном назначении ее диапазона измерений, должно выполняться условие $\sigma \approx \sigma_{тр}$. Как показывает опыт, допущение $\sigma \approx \sigma_{тр}$ справедливо для химического анализа большинства компонентов в материалах черной металлургии (с учетом допускаемого случайного разброса экспериментальных данных). Это важное обстоятельство позволяет использовать в качестве характеристики точности измерений значение коэффициента a линии регрессии (3.32), постоянного для всего диапазона измерений. Некоторые ограничения, которые необходимо учитывать при практическом использовании рассматриваемой модели, показаны в дальнейшем.

3.7.1. Химический анализ черных металлов

Основным источником информации для сопоставления точности измерений химического состава в отрасли с зарубежными показателями служат прежде всего результаты прецизионных измерений, выполняемых в промышленно развитых странах при аттестации национальных СО и приводимых в свидетельствах к СО или в специальных публикациях. В табл. 3.4 показаны значения коэффициента $a_к$ для линии регрессии $\sigma_к$—C, полученные при обработке: а) результатов аттестации наиболее точных национальных СО Японии и Великобритании, а также СО ЕЭС; б) результатов оценки точности МВИ, включенных в национальные стандарты США и Японии; в) исследований точности аттестации СО в ФРГ и Фран-

ции[1]. В этой же таблице приведены величины $a_{к,о}$, соответствующие среднеотраслевой межлабораторной воспроизводимости результатов измерений.

ТАБЛИЦА 3.4

КОЭФФИЦИЕНТЫ $a_к$, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ МЕЖЛАБОРАТОРНУЮ ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ПРИ СТАНДАРТИЗАЦИИ И АТТЕСТАЦИИ СО СОСТАВА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИХ СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ($\bar{a}_к$) ЗА РУБЕЖОМ И НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ОТРАСЛИ ($a_{к,о}$)

Элемент	Стандартизация МВИ		Аттестация СО					$\bar{a}_к$	$a_{к,о}$
	США	Япония	Япония	Великобритания	ЕЭС	ФРГ	Франция		
Углерод:									
в сталях	0,013	0,012	0,008	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,010
в чугунах	—	—	0,018	—	—	—	—	0,018	0,015
Кремний	0,018	0,011	0,011	0,013	0,011	0,012	0,019	0,014	0,014
Марганец	0,015	0,014	0,011	0,014	0,012	0,009	0,014	0,013	0,012
Сера	0,011	0,009	0,006	0,007	0,008	0,006	0,014	0,009	0,008
Фосфор	0,016	0,012	0,006	0,008	0,008	0,008	0,005	0,009	0,008
Хром	0,014	0,018	0,010	0,014	0,012	0,010	0,016	0,013	0,011
Никель	0,014	0,009	0,009	0,014	0,014	0,014	0,016	0,013	0,013
Вольфрам	—	0,020	0,016	0,023	—	—	—	0,020	0,015
Молибден	0,019	0,014	0,011	0,015	—	0,017	0,025	0,017	0,015
Ванадий	—	0,012	0,016	0,017	—	0,010	0,021	0,015	0,015
Ниобий	—	0,018	0,014	0,013	—	—	—	0,015	0,018
Медь	0,015	0,011	—	0,013	—	—	0,007	0,012	0,012
Алюминий	0,034	—	—	—	—	—	—	0,034	0,020
Азот	0,005	0,007	0,005	—	0,005	0,006	0,011	0,007	0,007
Титан	—	—	0,018	—	—	—	—	0,018	0,018
Кобальт	0,019	—	0,017	0,023	—	—	—	0,020	0,017

При разработке ГСО состава материалов черной металлургии и аттестации необходимых для этой цели МВИ обычно ориентируются на минимальные значения погрешности измерений (в рассматриваемом случае — показателей $a_к$), которые оказалось возможным обеспечить в нашей стране или за рубежом. В то же время при нормировании точности рабочих измерений, создания СОП и других работах, выполняемых непосредственно на предприятиях, для повышения объективности и исключения возможных ошибок сопоставления фактической погрешности зарубежных и отечественных резуль-

[1] Все включенные в раздел 3.7 данные относятся к исследованиям, выполненным в 70-х и 80-х годах.

гатов химического анализа целесообразно пользоваться усредненными зарубежными значениями $a_к$, приведенными в табл. 3.4, а не отдельными показателями $a_к$, характеризующими ту или иную совокупность данных, которая по объему измерений может оказаться недостаточной для надежных выводов, распространяться лишь на отдельные виды черных металлов и т. п.

Появившиеся в последние годы массивы экспериментальных данных, относящиеся к аттестации малых массовых долей элементов СО состава сталей, позволили установить, что в области концентраций менее 0,1% транзитивная составляющая случайной погрешности, оставаясь доминирующей, образует в ряде случаев новую линию регрессии с заметно меньшим уровнем показателя $a_к$. Это следует из табл. 3.5, где по данным последних исследований приведены параметры $b_к$ и $a_к$ линии регрессии $\sigma_к$—C для диапазона измерений, верхняя граница которого не превышает 0,1%. Значения $b_к$ и $a_к$ представлены в этой таблице как усредненные для всего объема имеющейся в настоящее время отечественной

ТАБЛИЦА 3.5

ЗНАЧЕНИЯ $b_к$ И $a_к$ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ (МЕНЕЕ 0,1%) СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ

Элемент	Диапазон измерений, %	$b_к$	$a_к$	Элемент	Диапазон измерений, %	$b_к$	$a_к$
Кремний	0,004—0,09	0,63	0,009	Титаи	0,003—0,1	0,52	0,010
Марганец	0,001—0,09	0,50	0,008	Кобальт	0,006—0,09	0,44	0,008
Хром	0,004—0,1	0,64	0,008	Мышьяк	0,001—0,08	0,58	0,007
Никель	0,003—0,1	0,56	0,009	Бор	0,004—0,025	0,43	0,005
Молибдеи	0,004—0,09	0,61	0,010	Магиий	0,002—0,1	0,60	0,006
Ваиадий	0,003—0,08	0,67	0,010	Сурьма	0,001—0,045	0,47	0,005
Ниобий	0,01—0,05	0,50	0,014	Олово	0,002—0,1	0,51	0,008
Медь	0,007—0,1	0,67	0,008	Свииец	0,0003—0,1	0,52	0,004
Алюмииий	0,004—0,1	0,40	0,010	Циик	0,0003—0,02	0,52	0,004

и зарубежной информации: сведения, относящиеся к измерениям малых массовых долей элементов в экспериментах, которые проведены в отдельных странах, в большинстве случаев недостаточны для оценки параметров линии регрессии $\sigma_к$—C; это делает преждевременными заключения о существенных различиях в качестве измерений, приведенных в тех или иных информационных массивах.

Одновременно с уменьшением значений $a_к$ в области низких концентраций для четырех контролируемых в черных металлах элементов (хром, марганец, вольфрам и фосфор) при использовании определенных методов химического анализа наблюдается тенденция к более высокому, чем соответствующий данным табл. 3.4, разбросу средних результатов измерений в диапазоне повышенных концентраций. Возможно, в этой области массовых долей указанных элементов реализуется более сложная (по сравнению с используемой в ИСО ЦНИИчермета моделью) концентрационная зависимость случайной погрешности. Однако для практически используемых диапазонов измерений, как показывает опыт, это обстоятельство может быть учтено путем установления более высоких значений $a_к$, чем приведенные в табл. 3.4:

Элемент	Cr	Mn	W	P
C, %, выше	10	10	2	0,5
$a_к$	0,016	0,015	0,020	0,013

Исходя из вышеизложенного, при нормировании СКО $\sigma_к$ значения $a_{к,о}$, приведенные в табл. 3.4, должны быть скорректированы для области малых концентраций элементов в соответствии с табл. 3.5, а для больших — согласно приведенных выше данных.

Сходимость измерений, длительное время остававшаяся единственным показателем качества результатов химического анализа в отечественных и зарубежных стандартах, в настоящее время все чаще заменяется повторяемостью, которая рассчитывается на основании расхождений единичных результатов измерений, выполняемых в близких условиях, но разными исполнителями анализа. Значения $a_п$ и $a_{сх}$, характеризующее соответственно повторяемость и сходимость, оказываются достаточно близкими, что видно из табл. 3.6, в которой показаны результаты обработки данных стандартов США, где приводятся показатели сходимости, и Японии и ФРГ, регламентирующих повторяемость.

ТАБЛИЦА 3.6

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ $a_к$ и $a_п$ ($a_{сх}$) ПО ДАННЫМ ЗАРУБЕЖНЫХ СТАНДАРТОВ НА МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Значение $a_{сх}$ ($a_п$) по стандартам			Среднее значение $a_{сх}$ ($a_п$)	$\overline{a_к}:a_{сх}$ ($a_п$)
	США	Япония	ФРГ		
Углерод	0,009	0,007	0,007	0,008	1,3
Кремний	0,010	0,006	0,017	0,011	1,3
Марганец	0,007	0,011	0,011	0,010	1,3
Сера	0,008	0,005	0,006	0,006	1,5
Фосфор	0,009	0,005	0,006	0,007	1,3
Хром	0,010	0,009	0,014	0,011	1,2
Никель	0,012	0,005	0,012	0,010	1,3
Вольфрам	—	0,011	0,016	0,014	1,4
Молибден	—	0,011	0,021	0,016	1,1
Ванадий	—	0,006	0,015	0,011	1,4
Медь	0,009	0,007	0,011	0,009	1,2
Кобальт	0,010	—	0,019	0,015	1,3
Ниобий	—	0,010	0,019	0,015	1,0
Среднее значение					1,3

Соотношение между показателями межлабораторной ($a_к$) и внутрилабораторной ($a_в$) воспроизводимости и сходимости ($a_{сх}$), установленные на основании многолетней практики аттестационного анализа ГСО, приведены в табл. 3.7. При нормировании точности химического анализа нецелесообразно регламентировать большее, чем полученное в табл. 3.7 среднее отношение $a_к : a_{сх} = 1{,}2$; это тем более обоснованно, что основным направлением дальнейшего совершенствования аналитического контроля в отрасли является уменьшение погрешностей, вызываемых разбросом результатов измерений в разных лабораториях, а не значений $\sigma_{сх}$.

3.7.2. Спектральный анализ черных металлов

Показатели точности измерений химического состава, приведенные в разделе 3.7.1, не могут быть непосредственно распространены на результаты измерений спектральными и другими физическими методами, так как фактические значения их погрешностей и концентрационные зависимости показателей точности в общем слу-

ТАБЛИЦА 3.7

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ АТТЕСТАЦИОННОГО АНАЛИЗА ГСО СОСТАВА СТАЛЕЙ

Элемент	$a_к$	$a_в$	$a_{сх}$	$a_к:a_в$	$a_к:a_{сх}$
Углерод	0,008	0,008	0,006	1,0	1,3
Кремний	0,010	0,010	0,010	1,0	1,0
Марганец	0,011	0,010	0,008	1,1	1,4
Сера	0,006	0,005	0,005	1,2	1,2
Фосфор	0,006	0,006	0,006	1,0	1,0
Хром	0,009	0,008	0,008	1,1	1,1
Никель	0,009	0,009	0,009	1,0	1,0
Вольфрам	0,015	0,015	0,014	1,0	1,1
Молибден	0,011	0,011	0,009	1,0	1,2
Ванадий	0,015	0,010	0,010	1,5	1,5
Ниобий	0,012	0,010	0,010	1,2	1,2
Медь	0,010	0,010	0,008	1,0	1,3
Алюминий	0,012	0,012	0,012	1,0	1,0
Азот	0,005	0,005	0,005	1,0	1,0
Титан	0,011	0,011	0,010	1,0	1,1
Кобальт	0,016	0,013	0,012	1,2	1,3
Цирконий	0,011	0,011	0,010	1,0	1,1
Бор	0,005	0,005	0,004	1,0	1,3
Мышьяк	0,007	0,007	0,007	1,0	1,0
Среднее				1,1	1,2

чае могут не совпадать с установленными для химических методов. При правильном распределении метрологических функций, выполняемых в аналитической лаборатории химическими и спектральными МВИ, иной может быть и допускаемая погрешность результатов инструментальных измерений, поскольку обязательным требованием к массовому контролю качества продукции является получение измерительной информации при минимальных трудовых затратах и в сроки, согласующиеся с продолжительностью современных металлургических процессов.

При достаточном химико-аналитическом обеспечении инструментальных (сравнительных) измерений наиболее важной их метрологической характеристикой является СКО $\sigma_в$, характеризующее внутрилабораторную воспроизводимость средних результатов анализа и определяющее долговременную адекватность измерительного процесса при эксплуатации инструментальных СИ в условиях массового контроля качества продукции.

ТАБЛИЦА 3.8

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	D, %	σ_b		$\sigma_{сх}$		$\frac{\sigma_{b,\,max}}{\sigma_b}$	$\frac{\sigma_{сх,\,max}}{\sigma_{сх}}$
		a	b	a	b		
1. Фотометрическнй спектральный анализ чугунов							
Сера	0,005—0,1	0,023	0,8	0,0204	0,8	2,3	1,9
Фосфор	0,04—0,4	0,024	1,0	0,017	0,8	1,9	2,2
Кремиий	0,25—1,6	0,016	0,8	0,013	1,0	2,1	2,3
Маргаиец	0,3—2,0	0,014	0,8	0,012	0,7	2,1	2,5
2. Рентгеноспектральный анализ чугунов							
Сера	0,005—0,12	0,0079	0,5	0,0047	0,5	2,9	2,2
Фосфор	0,04—0,4	0,0144	0,7	0,0042	0,5	2,5	1,6
Кремиий	0,25—1,6	0,0192	0,7	0,0093	0,6	2,5	2,3
Маргаиец	0,3—2,0	0,0094	0,7	0,0045	0,6	2,5	2,0
3. Фотоэлектрнческнй спектральный анализ сталей							
Углерод	0,01—1,5	0,015	0,6	0,009	0,6	1,9	1,5
Сера	0,003—0,15	0,016	0,8	0,014	0,7	1,8	1,3
Фосфор	0,003—0,09	0,012	0,7	0,004	0,5	1,8	1,5
Кремиий	0,05—2,0	0,013	0,8	0,010	0,6	2,0	1,4
Маргаиец	0,05—2,5	0,012	0,7	0,008	0,6	1,7	1,4
Хром	0,05—3.0	0,010	0,7	0,007	0,6	2,1	1,3
Никель	0,01—5,0	0,010	0,6	0,007	0,6	2,3	1,3
Медь	0,05—1,5	0,009	0,6	0,007	0,6	2,8	1,9
Алюминий	0,005—1,5	0,012	0,5	0,012	0,5	2,7	2,2
4. Рентгеноспектральный анализ сталей							
Маргаиец	0,2—17	0,013	0,7	0,007	0,5	2,3	2,5
Хром	0,2—25	0,014	0,7	0,005	0,6	2,1	2,3
Никель	0,2—25	0,016	0,6	0,006	0,5	2,5	3,0
Вольфрам	0,2—12	0,018	0,7	—	—	2,8	—
Молибдеи	0,01—6	0,012	0,6	0,009	0,5	2,5	2,5
Титаи	0,05—1,7	0,018	0,6	0,007	0,6	2,8	2,4
Ванадний	0,05—7	0,013	0,6	0,006	0,6	3,1	2,1

Литературные источники или нормативно-технические документы, достаточные (как в случае химического анализа) для оценки точности характеристик спектроаналитических измерений, отсутствуют как в нашей стране, так и за рубежом. Приведенная ниже фактическая точность измерений состава черных металлов фото-

электрическим спектральным и рентгеноспектральным методами получена в результате активного межлабораторного эксперимента по воспроизведению в рабочих условиях по специальной программе аттестованных характеристик ГСО, в котором участвовала большая группа металлургических предприятий отрасли.

Для спектрального анализа коэффициент b в уравнении (3.32) как для внутрилабораторной воспроизводимости, так и для сходимости, в большинстве случаев превышает значение 0,5; кроме того, для учета фактического разброса данных на установках разного типа для этого вида измерений целесообразно устанавливать не только среднеотраслевой уровень воспроизводимости ($\sigma_в$) и сходимости ($\sigma_{сх}$), но и их максимальные для доверительной вероятности 0,95 значения $\sigma_{в,max}$ и $\sigma_{сх,max}$. Коэффициенты a и b для линии регрессии (3.32), характеризующие точность спектрального анализа чугунов и сталей, а также отношения $\sigma_{max} : \sigma$ показаны в табл. 3.8, а в табл. 3.9 приведены нормы точности спектрального фотоэлектрического анализа сталей, установленные ГОСТ 18895—81 ($d_{сх}$ — допускаемое при доверительной вероятности 0,95 расхождение трех параллельных измерений; $d_в$ — допускаемое при доверительной вероятности 0,95 расхождение между первичным и повторным средними результатами измерений).

3.7.3. Химический анализ ферросплавов

Публикаций, относящихся к оценке показателей точности химического анализа ферросплавов, значительно меньше, чем для чугунов и сталей. Основными источниками зарубежной информации по этому вопросу могут служить лишь отдельные межлабораторные эксперименты, выполненные в последние годы при стандартизации методов химического анализа тех или иных ферросплавов в США, ФРГ и Японии, а также сведения о погрешности аттестации национальных СО (преимущественно японских). Обработка этих данных совместно с результатами аттестации отечественных ГСО, а также специальные исследования, выполненные НИИМ, показывают, что разброс показателей точности химического определения содержания одного и того же элемента в разных видах ферросплавов соизмерим с разбросом результатов разных исследований для этого элемента в каком-либо одном виде ферросплавов, что позволяет пользоваться

ТАБЛИЦА 8.9

НОРМЫ ТОЧНОСТИ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ (ГОСТ 18895—81)

Элемент	Диапазон измерений, %	$d_{сх}$, %	$d_в$, %
1	2	3	4
Углерод	0,010—0,020	0,004	0,005
	0,020—0,040	0,007	0,009
	0,040—0,10	0,010	0,013
	0,10—0,20	0,015	0,020
	0,20—0,40	0,020	0,025
	0,40—0,80	0,04	0,05
	0,80—2,00	0,05	0,06
Сера	0,002—0,004	0,002	0,003
	0,004—0,010	0,0025	0,003
	0,010—0,025	0,004	0,005
	0,025—0,050	0,006	0,008
	0,050—0,10	0,010	0,013
	0,10—0,15	0,015	0,018
Фосфор	0,002—0,004	0,002	0,003
	0,004—0,008	0,003	0,004
	0,008—0,015	0,004	0,005
	0,015—0,03	0,005	0,006
	0,03—0,06	0,006	0,008
	0,06—0,15	0,008	0,010
Кремний	0,010—0,020	0,006	0,008
	0,020—0,050	0,010	0,013
	0,050—0,10	0,015	0,020
	0,10—0,20	0,020	0,025
	0,20—0,40	0,03	0,04
	0,40—1,00	0,05	0,06
	1,00—2,50	0,08	0,10
Марганец	0,05—0,10	0,008	0,010
	0,10—0,20	0,013	0,016
	0,20—0,40	0,020	0,025
	0,40—0,80	0,03	0,04
	0,80—1,60	0,05	0,06
	1,60—3,00	0,07	0,09

Элемент	Диапазон измерений, %	$d_{сх}$, %	$d_в$, %
1	2	3	4
Хром	0,010—0,025	0,005	0,006
	0,025—0,05	0,008	0,010
	0,05—0,12	0,010	0,013
	0,12—0,25	0,020	0,025
	0,25—0,50	0,03	0,04
	0,50—1,00	0,04	0,05
	1,00—2,00	0,05	0,06
	2,00—3,00	0,06	0,08
	3,00—5,00	0,08	0,10
Никель	0,010—0,020	0,006	0,008
	0,020—0,040	0,008	0,010
	0,040—0,080	0,010	0,013
	0,080—0,15	0,015	0,020
	0,15—0,25	0,025	0,030
	0,25—0,50	0,04	0,05
	0,50—1,00	0,06	0,08
	1,00—2,00	0,08	0,10
	2,00—5,00	0,10	0,13
Медь	0,01—0,02	0,007	0,009
	0,02—0,04	0,010	0,013
	0,04—0,08	0,015	0,020
	0,08—0,20	0,025	0,030
	0,20—0,50	0,04	0,05
	0,50—1,00	0,05	0,06
	1,00—2,00	0,08	0,10
Алюминий	0,005—0,010	0,004	0,005
	0,010—0,025	0,007	0,009
	0,025—0,050	0,010	0,013
	0,05—0,10	0,020	0,025
	0,10—0,20	0,03	0,04
	0,20—0,50	0,05	0,06
	0,50—1,00	0,10	0,13
	1,00—2,00	0,15	0,20
Мышьяк	0,005—0,010	0,003	0,004
	0,010—0,020	0,005	0,006
	0,020—0,040	0,007	0,009
	0,040—0,10	0,012	0,015
	0,10—0,20	0,020	0,025

Продолжение табл. 3.9

Элемент	Диапазон измерений, %	$d_{сх}$, %	$d_в$, %
1	2	3	4
Молибден	0,010—0,020	0,007	0,009
	0,02—0,05	0,010	0,013
	0,05—0,10	0,020	0,025
	0,10—0,25	0,03	0,04
	0,25—0,60	0,04	0,05
	0,60—1,00	0,05	0,06
	1,00—2,00	0,07	0,09
	2,00—5,00	0,10	0,13
Вольфрам	0,02—0,05	0,008	0,10
	0,05—0,10	0,013	0,016
	0,10—0,25	0,020	0,025
	0,25—0,50	0,04	0,05
	0,50—1,00	0,06	0,08
	1,00—2,00	0,10	0,13
	2,00—4,00	0,15	0,20
Ванадий	0,005—0,010	0,005	0,006
	0,010—0,025	0,008	0,010
	0,025—0,05	0,010	0,013
	0,05—0,10	0,020	0,025
	0,10—0,25	0,03	0,04
	0,25—0,50	0,04	0,05
	0,50—1,00	0,06	0,08
	1,00—2,50	0,10	0,13
Титан	0,005—0,010	0,005	0,006
	0,010—0,02	0,008	0,010
	0,02—0,05	0,010	0,013
	0,05—0,10	0,020	0,025
	0,10—0,20	0,03	0,04
	0,20—0,50	0,04	0,05
	0,50—1,00	0,05	0,06
	1,00—2,00	0,07	0,09
Ниобий	0,010—0,020	0,007	0,009
	0,02—0,05	0,012	0,015
	0,05—0,10	0,020	0,025
	0,10—0,20	0,03	0,04
	0,20—0,50	0,05	0,06
	0,50—1,00	0,09	0,11
	1,00—2,00	0,12	0,15
Бор	0,001—0,002	0,001	0,0013
	0,002—0,005	0,002	0,0025
	0,005—0,010	0,003	0,004
	0,010—0,02	0,005	0,006
	0,02—0,050	0,007	0,009
	0,05—0,10	0,010	0,013
Цирконий	0,005—0,010	0,004	0,005
	0,01—0,02	0,005	0,006
	0,02—0,05	0,007	0,009
	0,05—0,10	0,010	0,013
	0,10—0,20	0,015	0,020
	0,20—0,50	0,025	0,03

усредненными характеристиками. Хотя при таком подходе можно получить лишь ориентировочные данные, на современном этапе он неизбежен в связи с недостатком измерительной информации, относящейся к каждому ферросплаву в отдельности. При измерении содержания кремния, кальция и марганца в ферросплавах показатель $a_к$ оказывается различным для сплавов, где эти элементы выступают в качестве легирующих или примесей. Для малых содержаний меди и алюминия установлено резкое снижение показателя $a_к$ по сравнению с большими, чем 0,1% концентрациями.

Данные о фактической точности анализа ферросплавов приведены в табл. 3.10, откуда следует, что для всех

изучавшихся элементов погрешность измерений на предприятиях отрасли не превышает аналогичные показатели за рубежом.

ТАБЛИЦА 3.10

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФЕРРОСПЛАВОВ

Элемент	Зарубежные данные		Отечественные данные		
	D, %	$a_к$	D, %	$a_к$	$a_{к,о} : a_{сх,о}$
Углерод	0,007—7,8	0,021	0,01—7	0,015	1,1
Кремний	0,06—98	0,035	0,05—10	0,018	1,1
			10—100	0,022	1,2
Марганец	0,2—100	0,019	0,02—6	0,015	1,2
			50—100	0;018	1,2
Сера	0,004—0,05	0,021	0,002—0,2	0,011	1,3
Фосфор	0,004—0,3	0,011	0,002—0,7	0,010	1,3
Хром	0,05—100	0,027	0,1—100	0,017	1,1
Вольфрам	—	—	0,1—2; 50—85	0,024	1,3
Молибден	59—70	0,029	0,1—9; 50—80	0,018	1,2
Ванадий	28—80	0,018	35—80	0,018	1,3
Ниобий	57—70	0,039	35—70	0,021	1,2
Медь	0,04—0,2	0,028	0,005—0,1	0,010	1,3
			0,1—3,5	0,019	1,1
Алюминий	0,004—3,2	0,036	0,005—0,1	0,014	1,2
			0,1—35	0,023	1,2
Титан	—	—	20—75	0,020	1,2
Бор	13—19	0,030	3—35	0,017	1,3
Кальций	1—30	0,028	0,05—1	0,016	1,3
			8—36	0,025	1,3
Среднее					1,2

3.7.4. Химический анализ железорудного сырья

Достоверные данные о точности химического анализа железорудного сырья за рубежом появились сравнительно недавно. Наибольшую информацию содержат японские национальные стандарты (1983 г.), достаточно хорошо согласуются с ними результаты аттестации японских СО и стандарты США, являющиеся первыми в практике ведущих капиталистических стран национальными стандартами, в которых определялась точность измерений массовой доли компонентов в железорудном сырье (1977—1982 г.г.).

В табл. 3.11 приведены усредненные данные о значениях показателей $a_к$ при анализе железорудного сырья в

Японии и США. В сводку результатов измерений не включены данные, полученные атомно-абсорбционным методом, точность которого требует дальнейших исследований. В этой же таблице показаны значения $a_{к,о}$ и отношения $a_{к,о} : a_{сх}$, соответствующие фактической точности химического анализа железорудного сырья на предприятиях отрасли; приведенные значения $a_{к,о}$ использованы для регламентирования СКО $\sigma_к$ (табл. 3.14).

ТАБЛИЦА 3.11

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

Компонент	Зарубежные данные		Отечественные данные		
	D, %	$a_к$	D, %	$a_{к,о}$	$a_{к,о} : a_{сх,о}$
Железо общее	54—68	0,014	15—70	0,014	1,2
Двуокись кремния	1,4—23	0,029	1—45	0,030	1,2
Фосфор	0,01—0,6	0,007	0,005—0,5	0,008	1,2
			0,5—1	0,013	1,2
Сера	0,004—1	0,013	0,005—0,1	0,010	1,3
Окись алюминия	0,2—12	0,040	0,1—20	0,030	1,3
Окись кальция	0,04—9	0,054	0,1—30	0,033	1,2
Окись магния	0,04—15	0,032	0,2—30	0,030	1,2
Закись марганца	0,04—11	0,017	0,02—10	0,017	1,2
Пятиокись ванадия	0,005—1,1	0,019	0,02—1	0,017	1,3
Двуокись титана	—	—	0,01—5	0,024	1,2
Закись железа	—	—	0,5—45	0,025	1,3
Среднее					1,2

3.7.5. Нормы точности аналитического контроля черных металлов

На основе приведенных в п.п. 3.7.1—3.7.4 данных о точности количественного анализа основных видов материалов черной металлургии в 1987 г. утверждены отраслевые методические указания «Показатели и нормы точности измерений химического состава материалов черной металлургии» (МУ МО 14—1—61—87). В соответствии с этим документом нормы точности измерений химического состава, распространяющиеся на контроль продукции черной металлургии, должны: основываться на современном уровне развития аналитической химии и аналитического приборостроения; соответствовать лучшим отечественным и зарубежным показателям точности

измерений, а также требованиям к контролю качества продукции; вводиться в действие после проведения межлабораторных экспериментов, подтверждающих соответствие установленным нормам фактических значений показателей точности на передовых предприятиях отрасли.

Разработка и своевременный пересмотр норм точности измерений химического состава при контроле продукции черной металлургии возлагается на ИСО ЦНИИчермета.

Нормы точности измерений могут также устанавливаться базовыми организациями по стандартизации методов количественного анализа после проведения в ИСО ЦНИИчермета метрологической экспертизы.

Более жесткие, чем соответствующие методическим указаниям МУ МО 14—1—61—87, нормы точности контроля продукции должны устанавливаться, если они регламентированы ГСХА с той же областью распространения, что и разрабатываемые (пересматриваемые) МВИ. В отдельных случаях, с целью согласования времени измерений с требованиями технологических процессов, по разрешению ИСО ЦНИИчермета допускается в границах суженного (по сравнению с техническими условиями) поля допуска на содержание контролируемых компонентов использовать МВИ, точность которых отличается от установленной в соответствии с методическими указаниями МУ МО 14—1—61—87, с обязательным переходом к измерениям с нормированной точностью при выходе за границы суженного поля допуска.

Нормы точности измерений химического состава, не связанные с контролем продукции, регламентируются в установленном порядке метрологической службой предприятия (организации), исходя из требований к точности выполняемых измерений.

Основным показателем (количественной характеристикой) точности измерений является предел Δ (без учета знака) возможных значений погрешности результатов измерений для доверительной вероятности 0,95, при этом под результатом измерений понимают среднее арифметическое значение не менее двух результатов параллельных измерений.

Для химических МВИ наряду со значением Δ нормируют: СКО случайной составляющей погрешности измерений $\sigma_к$, характеризующее межлабораторную воспроизводимость измерений, и СКО случайной составляющей

погрешности измерений $\sigma_{сх}$, характеризующее сходимость (повторяемость) результатов наблюдений.

Для сравнительных МВИ наряду со значением Δ нормируют: СКО случайной составляющей погрешности измерений $\sigma_в$, характеризующее внутрилабораторную воспроизводимость; СКО случайной составляющей погрешности измерений $\sigma_{сх}$, характеризующее сходимость (повторяемость). Для отдельных видов сравнительных измерений химического состава (например, при контроле продукции рентгено-флюоресцентным методом), где составляющей погрешности, связанной с разбросом результатов наблюдений, можно пренебречь, по разрешению ИСО ЦНИИчермета допускается не регламентировать значение $\sigma_{сх}$.

Предел Δ допускаемых значений погрешности измерений для МВИ, предназначенной для контроля продукции, для доверительной вероятности 0,95 равен 2,2 $\sigma_к$ (химические МВИ) или 2,2 $\sigma_в$ (сравнительные МВИ).

Нормированные значения СКО $\sigma_к$ для химических МВИ состава черных металлов, ферросплавов и железорудного сырья приведены в табл. 3.12—3.14, а нормированные значения СКО $\sigma_в$ для сравнительных МВИ состава черных металлов — в табл. 3.15.

В качестве нормированных принимаются, как правило, фактические среднеотраслевые значения $\sigma_к$, если они находятся на уровне лучших мировых показателей, и обеспечивают требуемую точность контроля продукции, при этом допускаемая нижняя граница диапазона измерений должна соответствовать тому значению массовой доли, при котором значение относительного СКО $\sigma_к$ (коэффициента вариации) оказывается равным 30%. В отдельных случаях допускается установление норм точности на уровне, обеспечиваемом лучшими предприятиями отрасли, особенно, если среднеотраслевые показатели хуже зарубежных или не отвечают требованиям к контролю качества продукции. Нормы точности аттестационного анализа ГСО, как правило, более жестки, чем используемые на промышленных предприятиях. Допускаемое значение коэффициента вариации при аттестации в ГСО массовых долей компонентов вблизи нижней границы диапазона измерений устанавливают на уровне 20%.

Численные значения границ интервалов массовой доли, указанные в табл. 3.12—3.15, являются предпочтительными. В случае использования другой разбивки диапазона измерений на интервалы отличие максимальной

ТАБЛИЦА 3.12

НОРМИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЯ $\sigma_к$ (%) ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Интервал содержаний, %											
	0,002—0,005	0,005—0,01	0,01—0,02	0,02—0,05	0,05—0,1	0,1—0,2	0,2—0,5	0,5—1	1—2	2—5	5—10	10—20
Углерод	—	—	0,0014	0,0022	0,003	0,004	0,007	0,010	0,014	0,03	—	—
Кремний	—	—	0,0013	0,0020	0,0028	0,006	0,010	0,014	0,020	0,03	0,04	—
Маргаиец	—	—	—	—	0,0025	0,005	0,008	0,012	0,017	0,027	0,04	0,07
Сера	—	0,0008	0,0011	0,0018	0,0025	0,004	—	—	—	—	—	—
Фосфор	0,0006	0,0008	0,0011	0,0018	0,0025	0,004	0,006	0,013	0,018	—	—	—
Хром	—	—	0,0011	0,0018	0,0025	0,005	0,008	0,011	0,016	0,025	0,03	0,07[2]
Никель	—	—	0,0013	0,0020	0,0028	0,006	0,009	0,013	0,018	0,029	0,04	0,06[3]
Вольфрам	—	—	—	—	0,005	0,007	0,011	0,015	0,021	0,04	0,06	0,09
Молибден	—	—	0,0014	0,0022	0,003	0,007	0,011	0,015	0,021	0,03	0,05	—
Ваиадий	—	0,0010	0,0014	0,0022	0,003	0,007	0,011	0,015	0,021	0,03	0,05	—
Ниобий	—	—	0,0020	0,003	0,004	0,008	0,013	0,018	0,025	0,04	0,06	—
Медь	—	—	0,0011	0,0018	0,0025	0,005	0,008	0,012	0,017	0,027	—	—
Алюмииий	—	0,0010	0,0014	0,0022	0,003	0,009	0,014	0,020	0,028	0,04	0,06	—
Азот	0,0005	0,0007	0,0010	0,0016	0,0022	0,003	0,005	—	—	—	—	—
Титаи	—	0,0010	0,0014	0,0022	0,003	0,008	0,013	0,018	0,025	—	—	—
Кобальт	0,0006	0,0008	0,0011	0,0018	0,0025	0,008	0,012	0,017	0,024	0,04	0,05	0,08
Циркоиий	—	—	0,0016	0,0025	0,003	0,005	0,008	0,011	—	—	—	—
Бор	0,0004[1]	0,0005	0,0007	0,0011	0,0016	0,004	0,007	0,010	0,014	—	—	—
Селеи	—	—	—	0,0029	0,004	0,006	0,009	—	—	—	—	—

[1] При определении 0,001 — 0,002% B $\sigma_к$ = 0,00022%.

[2] При определении свыше 20% Cr $\sigma_к$ = 0,11%.

[3] При определении свыше 20% Ni $\sigma_к$ = 0,09%.

ТАБЛИЦА 3.13

НОРМИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЯ $\sigma_к$ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФЕРРОСПЛАВОВ

Элемент	Интервал содержаний, %													
	0,002—0,005	0,005—0,01	0,01—0,02	0,02—0,05	0,05—0,1	0,1—0,2	0,2—0,5	0,5—1	1—2	2—5	5—10	10—20	20—50	50—100
Углерод	—	—	0,0018	0,0028	0,005	0,007	0,011	0,015	0,021	0,03	0,05	—	—	—
Кремний	—	—	—	—	0,006	0,008	0,013	0,018	0,025	0,04	0,06	0,10	0,16	0,22
Марганец	—	—	—	0,003	0,005	0,007	0,011	0,015	0,021	0,03	0,05	—	—	0,18
Сера	0,0006	0,0011	0,0016	0,0025	0,003	0,005	—	—	—	—	—	—	—	—
Фосфор	0,0006	0,0010	0,0014	0,0022	0,003	0,004	0,007	0,010	—	—	—	—	—	—
Хром	—	—	—	—	—	0,008	0,012	0,017	0,024	0,04	0,05	0,08	0,12	0,17
Вольфрам	—	—	—	—	—	0,011	0,017	0,024	0,03	—	—	—	—	0,24
Молибден	—	—	—	—	—	0,008	0,013	0,018	0,025	0,04	0,06	—	—	0,18
Ванадий	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,18
Ниобий	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	0,21
Медь	—	0,0010	0,0014	0,0022	0,003	0,008	0,013	0,019	0,027	0,04	—	—	—	—
Алюмиииий	—	0,0014	0,0020	0,003	0,004	0,010	0,016	0,023	0,03	0,05	0,07	0,10	0,14	—
Титаи	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14	0,20
Бор	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,05	0,08	0,10	—
Кальций	—	—	—	—	0,005	0,007	0,011	0,016	—	—	0,08	0,11	0,17	—

ТАБЛИЦА 3.14

НОРМИРОВАННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $\sigma_к$ (%) ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

Компонент	Интервал содержаний, %											
	0,005—0,01	0,01—0,02	0,02—0,05	0,05—0,1	0,1—0,2	0,2—0,5	0,5—1	1—2	2—5	5—10	10—20	20—50
Железо общее	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,10[1]
Двуокись кремния	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,07	0,09	0,13	0,21
Фосфор	0,0008	0,0011	0,0018	0,0025	0,004	0,006	0,013	—	—	—	—	—
Сера	0,0010	0,0014	0,0022	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—
Окись алюминия	—	—	—	—	0,013	0,021	0,03	0,04	0,07	0,09	0,13	—
Окись кальция	—	—	—	—	0,015	0,023	0,03	0,05	0,07	0,10	0,15	0,18
Окись магния	—	—	—	—	—	0,021	0,03	0,04	0,07	0,09	0,13	0,17
Закись марганца	—	—	0,004	0,005	0,008	0,012	0,017	0,024	0,04	0,05	—	—
Пятнокись ваиадия	—	—	0,004	0,005	0,008	0,012	0,017	—	—	—	—	—
Двуокись титана	—	0,003	0,005	0,008	0,011	0,017	0,024	0,03	0,05	—	—	—
Закись железа	—	—	—	—	—	—	0,025	0,04	0,06	0,08	0,11	0,18

[1] При определении 50—70% железа общего $\sigma_к$=0,14%.

ТАБЛИЦА 3.15

НОРМИРОВАННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $\sigma_в$ (%) ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

Элемент	Интервал содержаний, %											
	0,002—0,005	0,005—0,01	0,01—0,02	0,02—0,05	0,05—0,1	0,1—0,2	0,2—0,5	0,5—1	1—2	2—5	5—10	10—20
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
а) стали												
Углерод	—	—	0,0018	0,003	0,005	0,007	0,009	0,018	0,022	—	—	—
Кремний	—	—	0,0029	0,005	0,007	0,009	0,014	0,022	0,04	—	—	—

Марганец	—	—	—	—	0,004	0,006	0,009	0,018	0,025	0,04	0,07	0,11
Сера	0,0011	0,0014	0,0018	0,0029	0,005	0,007	—	—	—	—	—	—
Фосфор	0,0011	0,0014	0,0018	0,0029	0,004	0,004	—	—	—	—	—	—
Хром	—	—	0,0022	0,004	0,005	0,009	0,014	0,018	0,022	0,04	0,09	0,16[1]
Никель	—	—	0,0029	0,005	0,007	0,011	0,018	0,029	0,04	0,05	0,09	0,16[2]
Вольфрам	—	—	—	0,004	0,006	0,009	0,018	0,029	0,05	0,07	0,13	—
Молибдеи	—	—	0,003	0,005	0,009	0,014	0,018	0,022	0,03	0,05	—	—
Ванадий	—	0,0022	0,004	0,005	0,009	0,014	0,018	0,029	0,05	0,07	—	—
Ниобий	—	—	0,003	0,005	0,009	0,014	0,022	0,04	0,05	—	—	—
Медь	—	—	0,003	0,005	0,007	0,011	0,018	0,022	0,04	—	—	—
Алюминий	—	0,0018	0,003	0,005	0,009	0,014	0,022	0,05	0,07	—	—	—
Титаи	—	0,0022	0,004	0,005	0,009	0,014	0,018	0,022	0,03	—	—	—
Циркоиий	—	0,0018	0,0022	0,003	0,005	0,007	0,011	—	—	—	—	—
Бор	0,0009[3]	0,0014	0,0022	0,003	0,005	—	—	—	—	—	—	—
Мышьяк	—	0,0014	0,0022	0,003	0,005	0,009	—	—	—	—	—	—

б) чугуны

Кремиий	—	—	—	—	—	—	0,018	0,024	0,04	0,06	—	—
Марганец	—	—	—	—	—	0,006	0,012	0,018	0,024	—	—	—
Сера	—	—	0,0024	0,004	0,005	0,007	—	—	—	—	—	—
Фосфор	—	—	—	0,0024	0,004	0,006	0,012	—	—	—	—	—

[1] При определении 20,0—35,0% хрома СКО $\sigma_в = 0{,}20\%$.
[2] При определении 20,0—35,0% никеля СКО $\sigma_в = 0{,}20\%$.
[3] При определении 0,001—0,002% бока СКО $\sigma_в = 0{,}0005\%$.

и минимальиой концентрации компонента для каждого иитервала ие должио превышать 2,5, а зиачение СКО $\sigma_м$ вычисляют по формуле

$$\sigma_м = \sigma_к \sqrt{C_м/C_{вг}}, \qquad (3.71)$$

где $C_{вг}$ — ближайшая верхияя граиица иитервала, %, для которой в этих таблицах иормированы зиачения СКО; $C_м$ — верхняя граиица иитервала в разрабатываемой (пересматриваемой) МВИ, %.

В соответствии с МУ МО 14—1—61—87 иормированиые зиачеиия СКО $\sigma_{сх}$ должны составлять 0,8 $\sigma_к$ или 0,8 $\sigma_в$ соответственио для химических и сравнительных МВИ.

Устаиовлеииые в табл. 3.12—3.15 иормироваиные зиачеиия СКО $\sigma_к$ и $\sigma_в$ подлежат проверке и уточиеиию в случаях: появлеиия дополиительных отечествеииых или зарубежиых даиных о точиости измереиий химического состава материалов чериой металлургии; измеиеиия требоваиий к коитролю качества продукции.

Проверка и пересмотр (при иеобходимости) иормироваиных зиачений СКО $\sigma_к$ и $\sigma_в$, а также их установлеиие для материалов, не приведеиных в табл. 3.12—3.15, возлагается на ИСО ЦНИИчермета или базовые оргаиизации по стаидартизации. Нормы вводятся в действие после их утверждения главиым метрологом Миичермета СССР или его заместителем.

3.8. Погрешиость опробования ферросплавов, железных и марганцевых руд

Погрешиость устаиовлеиия химического состава любого коитролируемого объекта определяется не только точностными характеристиками измереиий химического состава, ио и представительиостью (репрезеитативностью) аиализируемой пробы, т. е. степеиью соответствия содержаиия компоиеитов в пробе и общей массе коитролируемого материала. Проблемы, возникающие в процессе получеиия представительиых аиалитических проб, обусловлеиы иеравиомериостью распределеиия коитролируемых компоиентов в объеме материалов (особеиио таких, как железорудиое сырье и ферросплавы) и заключаются в отделеиии (отборе) от исследуемой партии материала такой ее части, которая была бы достаточно велика, чтобы представлять истиииое содержание коитролируемых компоиеитов в партии в целом, и в то

же время достаточно мала для того, чтобы опробование было экономичным.

В понятие «опробование материала» включают не только собственно отбор представительной пробы, но и ее дальнейшие преобразования в форму, удобную для измерений химического состава. Поэтому дисперсию $\sigma^2_{общ}$, характеризующую погрешность установления химического состава какой-либо партии материала путем количественного анализа специальным образом отделенной от этой партии и подготовленной к анализу пробы, можно представить следующим образом

$$\sigma^2_{общ} = \sigma^2_{отб} + \sigma^2_{погр} + \sigma^2_{изм}, \qquad (3.72)$$

где $\sigma^2_{отв}$ — дисперсия, характеризующая погрешность отбора пробы, т. е. погрешность, возникающую из-за того, чтобы анализируется не вся партия материала, а ее часть; $\sigma^2_{подг}$ — дисперсия, характеризующая погрешность подготовки пробы, т. е. погрешность, возникающую из-за того, что измеряется химический состав не всей пробы, а ее части (в виде аналитических навесок); $\sigma^2_{изм}$ — дисперсия, характеризующая погрешность измерений химического состава аналитических навесок.

Ниже приведены точностные характеристики опробования ферросплавов, железных и марганцевых руд, установленные соответствующими государственными стандартами.

3.8.1. Нормы точностн опробованія ферросплавов, железных н марганцевых руд

При регламентировании точности опробования в нормативно-технической документации ограничивается не уровень дисперсий, показанных в уравнении (3.72), а допускаемые погрешности $\pm\Delta_{общ}$; $\pm\Delta_{отб}$; $\pm\Delta_{подг}$, представляющие собой удвоенное значение СКО, которые характеризуют соответственно суммарную погрешность и ее составляющие, связанные с отбором проб и их подготовкой. Помимо норм точности государственные стандарты и другие нормативно-технические документы устанавливают также процедуру опробования, при выполнении которой погрешности не превышают установленных норм. Стандарты, распространяющиеся на опробование ферросплавов, нормируют уровень всех составляющих погрешности, входящих в уравнение (3.72), а для

ТАБЛИЦА 3.16

ДОПУСКАЕМЫЕ ПОГРЕШНОСТИ ПРОБООТБОРА И ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ФЕРРОСПЛАВОВ

Масса опробуемых ферросплавов, т	Минимальное количество точечных проб	Погрешность, %		Масса опробуемых ферросплавов, т	Минимальное количество точечных проб	Погрешность, %	
		$\pm\Delta_{общ}$	$\pm\Delta_{отб}$			$\pm\Delta_{общ}$	$\pm\Delta_{отб}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Ферросилиций, кремний ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79) $\pm\Delta_{подг}=0,6$				*Ферросиликохром, хром ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79)* $\pm\Delta_{подг}=0,4$			
5	6	1,12	0,73	5	6	0,86	0,65
5—10	8	1,06	0,64	5—10	8	0,80	0,57
10—25	10	1,02	0,57	10—25	10	0,76	0,51
25—50	15	0,96	0,46	25—50	15	0,70	0,41
50—100	18	0,95	0,42	50—100	18	0,68	0,38
100—250	20	0,94	0,40	100—250	20	0,67	0,36
250—500	23	0,93	0,38	250—1000	25	0,65	0,32
500—1000	25	0,92	0,36	1000—2500	28	0,64	0,30
1000—2500	28	0,91	0,34				
Феррохром труднодробимый, хром ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79) $\pm\Delta_{подг}=0,6$				*Ферросиликохром, кремний ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79)* $\pm\Delta_{подг}=0,4$			
5	7	0,94	0,60	5	6	0,92	0,73
5—10	9	0,91	0,53	5—10	8	0,85	0,64
10—25	12	0,86	0,46	10—25	10	0,80	0,57
25—50	16	0,83	0,40	25—50	15	0,73	0,46
50—100	19	0,82	0,37	50—100	18	0,70	0,42
100—250	24	0,80	0,33	100—250	20	0,69	0,40
250—500	27	0,79	0,31	250—500	23	0,68	0,38
500—1000	29	0,79	0,30	500—1000	25	0,67	0,36
1000—2500	33	0,78	0,28	1000—2500	28	0,66	0,34
Феррохром легкодробимый, хром ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79) $\pm\Delta_{подг}=0,4$				*Ферросиликомарганец, марганец ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79)* $\pm\Delta_{подг}=0,3$			
5	6	0,94	0,65	5	6	0,57	0,28
5—10	8	0,91	0,57	5—10	8	0,58	0,30
10—25	10	0,86	0,51	10—25	10	0,59	0,31
25—50	15	0,83	0,41	25—50	15	0,60	0,33
50—100	18	0,82	0,38	50—100	18	0,61	0,35
100—250	20	0,80	0,36	100—250	20	0,63	0,39
250—500	23	0,79	0,33	250—500	23	0,69	0,47
500—1000	25	0,79	0,32	500—1000	25	0,73	0,53
1000—2500	28	0,78	0,30	1000—2500	28	0,79	0,61

Продолжение табл. 3.16

Масса опробуемых ферросплавов, т	Минимальное количество точечных проб	Погрешность, %	
		$\pm\Delta_{общ}$	$\pm\Delta_{отб}$
1	2	3	4
Ферровольфрам, вольфрам ГОСТ 25207—85 (СТ СЭВ 4515—84)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}92$			
5	6	1,24	0,67
0,5—1,0	9	1,18	0,55
1,0—3,0	12	1,15	0,47
3,0—5,0	15	1,13	0,42
5,0—10,0	20	1,11	0,37
Ферросиликомарганец, кремний ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}3$			
5	6	0,56	0,25
5—10	8	0,56	0,26
10—25	10	0,57	0,27
25—50	15	0,58	0,29
50—100	18	0,59	0,31
100—250	20	0,60	0,34
250—500	23	0,65	0,41
500—1000	25	0,68	0,46
1000—2500	28	0,73	0,53
Ферромарганец, марганец ГОСТ 24991—81 (СТ СЭВ 1967—79)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}3$			
5	6	0,96	0,82
5—10	8	0,87	0,71
10—25	10	0,80	0,63
25—50	15	0,72	0,52
50—100	18	0,69	0,47
100—250	20	0,67	0,45
250—500	23	0,65	0,42
500—1000	25	0,64	0,40
1000—2500	28	0,63	0,38
Силикокальций, кальций ГОСТ 25207—85 (СТ СЭВ 4515—84)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}45$			
0,5	5	0,78	0,49
0,5—1,0	7	0,73	0,41
1,0—3,0	9	0,71	0,37
3,0—5,0	11	0,69	0,33
5,0—10,0	14	0,67	0,29

Масса опробуемых ферросплавов, т	Минимальное количество точечных проб	Погрешность, %	
		$\pm\Delta_{общ}$	$\pm\Delta_{отб}$
5	6	7	8
Ферротитан низкопроцентный, титан ГОСТ 26201—84 (СТ СЭВ 4040—83)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}40$			
0,5	2	0,72	0,51
0,5—1	3	0,66	0,42
1—3	5	0,60	0,33
3—5	7	0,58	0,28
5—10	9	0,56	0,24
10—15	10	0,55	0,23
15—25	12	0,54	0,21
25—40	13	0,54	0,20
40—65	16	0,53	0,18
65—100	18	0,53	0,17
Ферробор, бор ГОСТ 25207—85 (СТ СЭВ 4515—84)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}3$			
0,5	4	0,56	0,43
0,5—1,0	6	0,51	0,35
1,0—3,0	8	0,47	0,30
Феррованадий, ванадий ГОСТ 26201—84 (СТ СЭВ 4040—83)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}40$			
0,5	5	0,78	0,60
0,5—1	7	0,71	0,51
1—3	9	0,67	0,45
3—5	12	0,63	0,39
5—10	15	0,61	0,35
Ферротитан высокопроцентный, титан ГОСТ 26201—84 (СТ СЭВ 4040—83)			
$\pm\Delta_{подг}=0{,}50$			
0,5	7	0,93	0,60
0,5—1	7	0,93	0,60
1—3	7	0,93	0,60
3—5	7	0,93	0,60
5—10	9	0,89	0,53
10—15	12	0,85	0,47
15—25	14	0,83	0,42
25—40	17	0,81	0,38
40—65	20	0,79	0,35
65—100	24	0,78	0,32

Продолжение табл. 3.16

Масса опробуемых ферросплавов, т	Минимальное количество точечных проб	Погрешность, %		Масса опробуемых ферросплавов, т	Минимальное количество точечных проб	Погрешность, %	
		$\pm\Delta_{общ}$	$\pm\Delta_{отб}$			$\pm\Delta_{общ}$	$\pm\Delta_{отб}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Ферромолибден, молибден ГОСТ 26201—84 (СТ СЭВ 4040—83) $\pm\Delta_{подг}=0{,}6$				*Феррониобий, ниобий и тантал (в сумме) ГОСТ 30515—75* $\pm\Delta_{подг}=0{,}60$			
0,5	8	0,92	0,60	0,5	12	—	0,40
0,5—1	12	0,86	0,47	0,5—1,0	24	0,85	0,30
1—3	21	0,81	0,36	1—2	32	—	0,25
3—5	28	0,79	0,31	2—3	40	—	0,20

железных и марганцевых руд устанавливают лишь допускаемую погрешность собственно отбора проб.

Погрешность опробования ферросплавов в стандартах различна для разной массы опробуемой партии, для железных и марганцевых руд кроме того учитывается, так называемая, вариация качества руд по содержанию основного компонента, определяемая на основании экспериментально установленного значения СКО $\sigma_н$, которая характеризует неоднородность распределения основного компонента в объеме материала. В зависимости от величины $\sigma_н$ железные и марганцевые руды классифицируют следующим образом:

Значение $\sigma_н$ (%) для руд железных	марганцевых	Вариация качества руд по содержанию основного компонента
1,5	1,0	Малая
1,5—2,0	1,0—2,0	Средняя
2,0	2,0	Большая

Допускаемые действующими стандартами погрешности опробования ферросплавов показаны в табл. 3.16; аналогичные данные для железных руд приведены в табл. 3.17, для марганцевых руд — в табл. 3.18.

3.8.2. Порядок аттестации методик опробования ферросплавов

В связи с тем, что стандарты, распространяющиеся на опробование ферросплавов, не регламентируют методики опробования, пригодные для маркировочного по-

ТАБЛИЦА 3.17

ДОПУСКАЕМЫЕ ПОГРЕШНОСТИ ПРОБООТБОРА ЖЕЛЕЗНЫХ РУД, КОНЦЕНТРАТОВ, АГЛОМЕРАТОВ И ОКАТЫШЕЙ ГОСТ 15054—80 (СТ СЭВ 1196—78) (КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ЭЛЕМЕНТ — ЖЕЛЕЗО)

Масса опробуемой партии, т	Погрешность, $\pm\Delta_{отб}$, %	Количество точечных проб при вариациях качества		
		малой	средней	большой
500	0,90	8	15	31
500—1000	0,78	10	20	41
1000—2000	0,70	13	25	51
2000—5000	0,59	18	35	72
5000—15000	0,49	25	51	104
15000—30000	0,45	31	60	123
30000—75000	0,42	35	70	142
45000—70000	0,40	39	77	156
70000—10000	0,37	46	89	182

ТАБЛИЦА 3.18

ДОПУСКАЕМЫЕ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И АГЛОМЕРАТОВ — ГОСТ 16598—80 (СТ СЭВ 1204—78) (КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ЭЛЕМЕНТ — МАРГАНЕЦ)

Масса опробуемой партии, т	Погрешность, $\pm\Delta_{отб}$, %	Колличество точечных проб при вариациях качества		
		малой	средней	большой
500	0,70	5	25	41
500—1000	0,55	7	40	67
1000—2000	0,46	11	58	96
2000—5000	0,42	13	70	114
5000—15000	0,39	15	80	132
15000—30000	0,37	16	90	148
30000—45000	0,35	18	100	165

плавочного контроля химического состава и для формирования партий ферросплавов на предприятии-изготовителе, базовой организацией ВПО «Союзферросплав» научно-исследовательским институтом металлургии (НИИМ) совместно с ИСО ЦНИИчермета создана нормативно-техническая документация, определяющая порядок и способы разработки и аттестации методик опробования ферросплавов (МОФ) при их маркировочном контроле на предприятиях Минчермета СССР, производящих ферросплавы и лигатуры. Цель этой документа-

ции — установление требований к содержанию и порядку проведения исследований при разработке и аттестации МОФ, позволяющих обеспечить точность маркировочного контроля металла на уровне, заданном государственными стандартами на методы отбора и подготовки проб, а при их отсутствии — нормативными документами на марки и технические требования.

Разработка, аттестация и внедрение нестандартизованных МОФ осуществляется по ежегодным планам метрологического обеспечения производства ВПО «Союзферросплав». Предложение (заявка) на разработку МОФ направляется предприятием в адрес НИИМ не позднее 1 июля текущего года для рассмотрения и включения в план метрологического обеспечения подотрасли на последующий год. Заявка предприятия на разработку и аттестацию МОФ должна включать следующие данные: вид и марка ферросплава (лигатуры); контролируемые элементы; способ отбора проб (от твердого или жидкого металла); сроки разработки и аттестации МОФ; расчет ожидаемого экономического эффекта; подразделения-исполнители работ от предприятия. По получении заявки НИИМ: принимает решение о включении работы в тематический план; составляет план исследований и методическую схему их проведения, включая установление необходимости изучения распределения массовой доли элементов, погрешность опробования которых не регламентируется в соответствующем стандарте; назначает места отбора проб металла и допускаемую погрешность опробования; направляет план исследований предприятию.

Работы по аттестации МОФ проводятся предприятием в следующей последовательности: отбор проб по установленной планом схеме; измерение химического состава проб в аналитической лаборатории; обработка результатов измерений и установление параметров опробования (в обоснованных случаях этот этап выполняется НИИМ); оформление проекта аттестата и отчета.

Основной целью исследований, выполняемых при разработке МОФ, является оценка изменчивости массовой доли элементов в объеме металла плавки (твердого или жидкого) и установление на этой основе схемы отбора проб для маркировочного контроля с минимально возможным отклонением от среднеплавочного содержания контролируемых элементов. Метрологическими характеристиками, оцениваемыми при аттестации МОФ, явля-

ются: смещение среднего значения массовой доли контролируемого элемента, получаемого аттестуемой методикой, относительно действительного ее значения в опробуемой плавке, характеризующее систематическую погрешность пробоотбора; рассеивание результатов измерений массовой доли контролируемого элемента, получаемых аттестуемой методикой, которое характеризует случайную погрешность пробоотбора.

Аттестуемые МОФ должны содержать все разделы, предусмотренные ГОСТ 17260—80, в том числе: показатели назначения; оборудование и инструменты; алгоритм отбора проб; алгоритм подготовки проб; порядок маркировки и хранения лабораторных проб; МВИ химического состава; требования к погрешности опробования; требования к технике безопасности.

Показатели назначения МОФ должны определять конкретные цели, для которых разрабатывается методика, виды (марки) опробуемого сплава, технологические особенности его выплавки и разливки, контролируемые элементы (в том числе показатели качества), методы формирования партии. Оборудование и инструменты, используемые для отбора и подготовки проб, должны соответствовать требованиям ГОСТ 17260—80 и стандартов на методы опробования данного вида ферросплавов; допускается использование других видов оборудования и инструментов, если их применение не вносит систематических погрешностей и обеспечивает точность опробования, регламентированную соответствующим стандартом.

Алгоритм отбора проб должен обеспечить соответствие химического состава пробы действительному значению показателя качества с погрешностью, не превышающей допускаемую стандартом (или установленную планом исследований для элементов, погрешность опробования которых не регламентируется стандартом). Алгоритм подготовки пробы должен включать последовательность операций дробления, перемешивания и сокращения материала пробы. Порядок маркировки и хранения лабораторных проб должен исключить возможность их перепутывания и загрязнения.

Методики количественного анализа должны иметь ссылку на соответствующий ГСХА или номер аттестата по отраслевому реестру МВИ химического состава материалов черной металлургии. Требования к погрешности опробования указываются в виде нормативного

значения СКО, характеризующего общую погрешность опробования.

Материалы по разработке и аттестации МОФ (отчет и проект аттестата, подписанный руководителем предприятия и ответственными исполнителями работы) направляется на метрологическую экспертизу в НИИМ. При положительных результатах экспертизы аттестат утверждается руководителем НИИМ и включается в отраслевой реестр аттестованных МОФ.

4 РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

ГСО состава материалов отрасли представляет собой важнейшую научно-техническую базу обеспечения единства измерений химического состава на предприятиях и в организациях черной металлургии; они широко используются в аналитических лабораториях предприятий других отраслей народного хозяйства. Ниже рассматриваются: порядок разработки и применения ГСО, основные этапы разработки ГСО преимущественно по направлениям, которые могут оказаться полезными промышленным предприятиям, выпускающим СОП; принципы построения отраслевой системы СО состава материалов черной металлургии и действующая в настоящее время номенклатура ГСО для химического и спектрального анализа; порядок оформления заказа на ГСО, обоснования необходимости продления срока действия ГСО и расчета потребности в ГСО для химического анализа. Порядок расчета потребности в СО для контроля стабильности градуировочной характеристики спектроаналитических СИ показан в главе 5.

4.1. Порядок разработки и применения ГСО

ГСО состава материалов черной металлургии разрабатываются и применяются в соответствии с требованиями, установленными ГОСТ 8.315—78 и ГОСТ 8.316—78, а также другой государственной и отраслевой нормативно-технической документацией, которая распространяется на группы ГСО (ГСО конкретных типов) или определяет порядок и методику применения ГСО для метрологического обеспечения измерений химического состава.

Разработка и исследование ГСО возлагается на специализированные головные и базовые организации по выпуску ГСО, в частности, в системе метрологической службы Минчермета СССР выпуск и обеспечение ГСО промышленных предприятий и научно-исследовательских организаций возложен на ИСО ЦНИИчермета, а также на Уральский научно-исследовательский институт черных металлов (УралНИИЧМ), разрабатывающий ГСО для контроля содержания газов в черных металлах.

Цикл научно-исследовательских работ по созданию ГСО включает ряд экспериментальных этапов, направленных на изготовление материала ГСО, его исследование и проведение аттестационного анализа, а также математико-статистическую обработку полученных результатов с целью установления метрологических характеристик ГСО. Для этого применяют образцовые СИ (например, СО высшей точности) и стандартизованные или аттестованные МВИ; использование других методик допускается только по согласованию с Главным центром СО.

Построение, содержание и изложение свидетельства на ГСО должны соответствовать ГОСТ 8.315—78. Срок действия ГСО устанавливается при его аттестации и не должен превышать 10 лет; в обоснованных случаях допускается продление срока действия ГСО в порядке, установленном Госстандартом.

Упаковка каждого экземпляра ГСО должна обеспечивать его сохранность при транспортировании и хранении в течение срока действия и иметь этикетку, содержащую: знак Государственного реестра СИ, прошедших государственные испытания; наименование организации-разработчика ГСО; наименование ГСО, а также индекс или номер, присвоенный организацией-разработчиком в соответствии со структурой отраслевой системы СО; номер ГСО по Государственному реестру.

К применению в течение установленного срока действия допускаются ГСО, прошедшие аттестацию, утвержденные и зарегистрированные в установленном порядке. Требования о применении ГСО должны содержаться в нормативно-технической документации на методики измерений, аттестации и градуировки СИ. После утверждения типов ГСО, применение которых еще не предусмотрено соответствующими нормативно-техническими документами, в последних в установленном порядке должны быть внесены необходимые дополнения.

ГСО следует применять при выполнении работ органами государственной и ведомственной службы, а также при выполнении наиболее ответственных измерений на промышленных предприятиях. ГСО для химического анализа предназначены для выполнения широкого круга метрологических функций, в том числе: для разработки СО низших разрядов — ОСО и СОП; для аттестации нестандартизованных СИ и МВИ; для установления градуировочных характеристик СИ; для оперативного контроля точности результатов измерений, выполняемых по специальным методикам аттестационного анализа ГСО, а также по методикам, регламентированным государственными стандартами и т. д. ГСО для любой из перечисленных целей могут применяться только при наличии утвержденной в установленном порядке нормативно-технической документации и в соответствии с требованиями этой документации, а также с учетом того, что ГСО воспроизводят с гарантированной точностью значения аттестованных характеристик только в определенных, строго фиксированных условиях выполнения измерений химического состава.

Прежде всего это относится к соответствию химического состава ГСО области распространения МВИ (например, методика фотометрического определения содержания фосфора в сталях, легированных вольфрамом и молибденом, с предварительным отделением на гидроокиси бериллия, не может быть использована в присутствии ниобия и титана вследствие соосаждения их гидроокисей; поэтому материал ГСО, применяемого для оценки метрологических характеристик МВИ или оперативного контроля точности результатов анализа, выполненных по этой методике, также не должен содержать ниобий или титан).

Еще большего внимания требует применение ГСО при метрологическом обеспечении спектро-аналитических установок. Централизованно выпускаемые ИСО ЦНИИчермета комплекты ГСО для спектрального анализа соответствуют основным аналитическим программам эксплуатируемых в отрасли измерительных установок и предназначены для решения таких задач, связанных с обеспечением единства измерений, как госиспытания и аттестация СИ, сопоставление их метрологических свойств с нормируемым уровнем, сравнение различных типов измерительных установок или разных экземпляров установки одного типа и т. д. Однако получаемые на основе

применения ГСО функции преобразования, естественно, не могут учитывать специфические свойства того или иного контролируемого объекта (наличие мешающих измерению элементов, способ получения металла, предварительную термическую обработку и т. д.), поэтому они в достаточно большом числе случаев не совпадают с рабочими градуировочными характеристиками. Следовательно, непосредственное применение ГСО для спектрального анализа в целях контроля готовой продукции допустимо лишь в случае, когда экспериментально установлено, что это не приведет к существенным систематическим погрешностям. ГСО для спектрального анализа нецелесообразно использовать и для оперативного контроля функции преобразования СИ, так как такое их применение не обоснованно ни метрологически, ни экономически.

ГСО следует хранить в условиях, исключающих загрязнение материала и воздействие на него агрессивных сред. Химический анализ ГСО, приготовленных в виде порошков (руды, концентраты, шлаки, флюсы и др.), следует проводить так же, как и испытуемых материалов, из воздушносухих проб с одновременным определением в одинаковых условиях влажности как ГСО, так и испытуемых проб. В отдельных случаях, указываемых в свидетельствах на ГСО, результаты анализа пересчитывают на прокаленную при определенной температуре пробу. ГСО, приготовленный в виде порошка или стружки, должен сохраняться в склянке с плотно закрытой крышкой в сухом помещении, свободном от пыли и газов. Запрещается подвергать материал ГСО какой-либо дополнительной обработке, например, проводить рассевы на фракции разной крупности или измельчать, если обработка не предусмотрена свидетельством на ГСО.

4.2. Основные этапы разработки ГСО

4.2.1. Отбор исходной заготовки

Исходную заготовку хрупких материалов, измельчение которых проводят в шаровых или стержневых мельницах, а также измельчителях других видов, отбирают от одного участка месторождения (минеральное сырье), от партии материала (огнеупоры, продукты обогащения или переработки минерального сырья), от наиболее однородного участка слитка (ферросплавы и лигатуры)

или шлакового блока (металлургические шлаки). Материал хрупких ГСО на месте отбора упаковывают в тару, предохраняющую его от загрязнения при хранении и транспортировании, маркируют и сопровождают сертификатом. Вес одного места не должен превышать 50 кг.

Предварительный химический анализ материала, приводимый в сертификате и выполняемый в лабораториях предприятий, где производится отбор материала, во многом определяет качество планируемого к выпуску ГСО: предварительный анализ должен подтвердить, что отобранная партия является представительной по отношению к материалу, для контроля которого предназначается ГСО и, кроме того, что содержания всех контролируемых компонентов находятся в диапазоне, установленным техническим заданием на ГСО. Поэтому химический анализ для сертификата на отобранный для ГСО материал следует выполнять наиболее квалифицированным сотрудникам исследовательских групп аналитических лабораторий.

Исходную заготовку вязких материалов, измельчение которых проводят на металлорежущих станках, отбирают от наиболее однородной части плавки (чугун, сталь и т. п.). На каждую заготовку наносят номер плавки и марку металла, а также выписывают сертификат (с указанием содержания компонентов, предназначенных для аттестации в ГСО). Размер заготовки вязких материалов должен обеспечивать возможность ее обработки на соответствующем металлорежущем оборудовании.

Материал монолитных ГСО получают специальной выплавкой с последующей разливкой или непосредственно в кокили заданной формы и размеров (чугуны), или на машинах непрерывного литья заготовок с последующей термомеханической обработкой (стали и сплавы). Материал монолитных ГСО маркируют номером плавки, маркой, номером прутка по высоте заготовки (номером ковша для чугунов) и сопровождают сертификатом, где указывается содержание подлежащих аттестации компонентов.

4.2.2. Измельчение хрупких материалов

Перед измельчением материала ГСО в шаровой мельнице материал крупностью более 10 мм предварительно измельчают в щековой дробилке. Влажные материалы просушивают в сушильном шкафу. Температуру и время

сушки устанавливают экспериментально путем периодического (через 1—2 ч) отбора проб от одной загрузки и их анализа на содержание влаги. Остаточное содержание влаги в материале должно быть не более 0,5%.

Мельницу и шары тщательно очищают от ранее измельчавшегося материала. Для этого в мельницу загружают 15—20 кг древесной и стальной стружки с шарами, включают ее на 25—30 мин, затем разгружают, внутреннюю поверхность мельницы продувают сжатым воздухом и обтирают ветошью, смоченной ацетоном. Окончательную чистку мельницы проводят измельчаемым материалом (5—10 кг) с шарами в течение 0,5—1,0 ч.

С целью определения оптимального режима измельчения заготовки ГСО проводят 2—3 опытных размола при загрузке в мельницу 20—60 кг дробленого материала и 20—100 кг шаров. В зависимости от прочности материала в интервале 0,5—20 ч отбирают 3—6 проб для определения гранулометрического состава и степени межфракционной неоднородности материала ГСО при различных параметрах измельчения. В процессе предварительного анализа определяют максимально допустимую крупность готового материала ГСО (на основе контроля за растворимостью аналитической навески).

Режим измельчения основной массы материала ГСО устанавливают с учетом: обеспечения максимально возможного уровня однородности материала ГСО; соответствия материала ГСО контролируемому объекту; получения оптимального гранулометрического состава.

Материалы с повышенной пирофорностью (марганец металлический, силикокальций и т. п.) измельчают в инертной атмосфере.

После измельчения и отсева исключаемых фракций (при необходимости) материал хранят в металлических баках с крышкой, предохраняющей его от загрязнений, или в полиэтиленовых мешках. К каждому баку (мешку) крепят бирку с указанием номера ГСО.

После отсева наиболее мелких фракций отношение диаметров зерен наибольшей и наименьшей крупности в готовом материале (по размеру ячейки контрольных сит) не должно превышать трех. Если материал используют без отсева мелких фракций, максимальный размер зерен не должен превышать 0,06—0,1 мм. Указанные размеры выбраны таким образом, чтобы в процессе расфасовки, транспортировки и применения исключалась возможность существенной сегрегации зерен по массе и плот-

ности. Крупность дисперсного материала, как правило, принимают соответствующей регламентируемым МВИ условиям количественного анализа контролируемого объекта.

4.2.3. Измельчение вязких материалов

Перед измельчением вязкого материала ГСО все стенки и оборудование тщательно очищают от остатков материала предыдущего ГСО сжатым воздухом и ветошью, затем — хлопчатобумажной тканью, смоченной ацетоном. Засверливают торцы заготовок и удаляют верхний слой заготовки до получения поверхности, чистой от шлаковых включений, загрязнений и окалины. Наиболее часто измельчение проводят на токарных станках путем резки заготовок гребенчатыми резцами или фрезами; чугун и некоторые виды сплавов измельчают проходными резцами. При резке стружки число оборотов шпинделя находится в пределах 12—100 об/мин, подача резца 0,035—0,4 мм/об. Параметры измельчения (число оборотов шпинделя, подача, углы заточки и установки резца) подбирают для каждого ГСО опытным путем в зависимости от физических свойств заготовок для того, чтобы обеспечить максимальную производительность станка и выход годного материала, но не допустить перегрева и окисления стружки. Измельчение прекращают при уменьшении диаметра заготовки до 40 мм.

Полученную на токарных станках стружку доизмельчают в конусной дробилке, после чего отсеивают крупную и мелкую фракции. Мелкую фракцию отбрасывают, а крупную используют для последующего измельчения. Крупность готового материала различных типов ГСО может колебаться в пределах 0,1—1,5 мм, при этом отношение размеров наиболее крупной и самой мелкой фракции не должно превышать трех. Измельченный материал хранят в металлических баках с крышкой. К каждому баку крепят бирку с указанием номера ГСО.

4.2.4. Усреднение дисперсных материалов

Усреднение измельченного материала ГСО проводят в двухконусном смесителе или путем принудительного перемещения частиц на круглом столе, вращающемся со скоростью 4 об/мин в течение 10—30 циклов в зависимости от уровня исходной неоднородности материала.

Каждый цикл включает загрузку на вращающийся стол горизонтальными слоями порций материала по 1—3 кг последовательно из каждого бака и выгрузку со стола материала порциями по 1—3 кг последовательно в каждый бак.

От усредненного материала случайным образом отбирают среднюю пробу массой не менее 100 г для определения гранулометрического состава и содержания контролируемых компонентов в отдельных фракциях и готовом материале. После измерения содержания контролируемых компонентов в отдельных фракциях и готовом материале хрупких ГСО в целом дается заключение о соответствии физических свойств материала ГСО условиям разложения навески для проведения химического анализа.

Готовый материал дисперсных ГСО после проверки однородности фасуют в склянки емкостью 50—150 $см^3$, перед расфасовкой склянки и крышки тщательно моют и сушат. Для предохранения от механических повреждений склянки с готовым материалом ГСО устанавливают в картонную или пластмассовую коробку. На склянку и коробку наклеивают этикетку по ГОСТ 8.315—78.

4.2.5. Обработка материала монолитных ГСО

Материал монолитных ГСО, получаемых прокаткой исходной заготовки, подвергают металлографическому анализу с целью исследования микроструктуры и выявления возможных нарушений сплошности металла (волосовин, трещин, газовых пузырей, пустот и прочих дефектов). Резку и обработку заготовки до размеров, предусмотренных техническим заданием, проводят после составления заключения о качестве металла, включающем данные о его однородности, и отбраковки части материала, не соответствующей предъявляемым требованиям.

Отбраковку материала монолитных ГСО, отливаемых в кокили, проводят на основании данных рентгеновской дефектоскопии; рабочую и контактную поверхность каждого экземпляра шлифуют. На торцовую поверхность экземпляров монолитных ГСО электроискровым методом наносят номер образца. Упаковку экземпляров проводят в пластмассовые или картонные коробки, на которые наклеивают этикетку по ГОСТ 8.315—78.

4.2.6. Оценка однородности ГСО состава дисперсных материалов

Методику выполнения измерения однородности СО состава дисперсных материалов устанавливает ГОСТ 8.531—85 (СТ СЭВ 4569—84), согласно которому характеристику однородности СО выражают в виде СКО $\sigma_н$ случайной составляющей погрешности от неоднородности для проб заданной массы M. Значение M устанавливают в техническом задании на разработку ГСО в зависимости от его назначения. Случайная составляющая $\varepsilon_н$ погрешности ГСО, вносимая неоднородностью материала при использовании пробы массой M, представляет собой разность содержаний аттестуемого компонента во всем материале ГСО C и в данной пробе $C_п$, т. е. $\varepsilon_н = C - C_п$.

Оценку характеристик однородности ГСО проводят для всех аттестуемых компонентов. По согласованию с Главным центром СО в обоснованных случаях допускается оценивать характеристики однородности только для компонентов — индикаторов, то есть аттестуемых компонентов, по значению характеристики однородности которых можно оценить ту же характеристику для других аттестуемых компонентов. При оценке характеристики однородности только для компонентов-индикаторов необходимо показать, что для всех остальных аттестуемых компонентов вклад погрешности от неоднородности в погрешность СО практически незначителен. Это условие выполняется, если справедливо соотношение $\sigma_н/d_3 \leqslant 0{,}04$.

Как показали исследования, выполненные в ИСО ЦНИИчермета, такие материалы как стали и сплавы на никелевой основе, измельченные и усредненные при принятой технологии, достаточно однородны для выпуска ГСО, поэтому для них осуществляется лишь выборочная (не менее 1/3 общего количества ГСО) оценка однородности. В табл. 4.1 в качестве примера приведены показатели однородности готового материала ГСО состава сталей, рассчитанные на основании экспериментально полученных концентрационных зависимостей значений $\sigma_н$

$$\lg \sigma_н = b_0 \lg C + a_0. \qquad (4.1)$$

Значение M в табл. 4.1 принято равным 0,1 г, за исключением верхней границы измерений для углерода и азота, где это значение равно соответственно 0,2 и 0,4 г.

ТАБЛИЦА 4.1

ПОКАЗАТЕЛИ ОДНОРОДНОСТИ МАТЕРИАЛА ГСО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ

Элемент	D, %	Коэффициенты в уравнении (4.1)		$\sigma_И/d_з$ для нижней (Н) и верхней (В) границы диапазона массовых долей	
		a_0	b_0	Н	В
Углерод	0,003—1,3	—2,9	1,0	0,013	0,04
Кремний	0,006—3,0	—3,3	0,70	0,0008	0,01
Марганец	0,08—15,0	—3,4	0,65	0,008	0,01
Сера	0,002—0,3	—3,3	0,75	0,004	0,02
Фосфор	0,001—0,15	—3,1	0,70	0,003	0,02
Хром	0,006—26,0	—3,3	0,45	0,01	0,01
Никель	0,04—29,0	—3,3	0,55	0,01	0,01
Медь	0,02—2,8	—3,2	0,70	0,005	0,01
Молибден	0,005—5,5	—3,3	0,45	0,007	0,006
Титан	0,03—3,0	—3,2	0,60	0,01	0,01
Ваниадий	0,01—2,25	—3,0	0,55	0,01	0,02
Алюминий	0,006—5,4	—3,1	0,85	0,001	0,01
Вольфрам	0,007—18,0	—3,2	0,65	0,002	0,01
Азот	0,003—0,4	—2,5	0,95	0,01	0,04

Фактический уровень однородности дисперсного материала ГСО состава чугунов по всем элементам, кроме углерода, также соответствует требованиям, поэтому в качестве компонента-индикатора используется углерод, а в случае, если его содержание не аттестуется — фосфор.

Для материала ГСО состава ферросплавов в качестве компонента-индикатора следует использовать легирующий элемент, а также углерод в углеродистых и азот в азотированных ферросплавах. В ГСО состава железорудного сырья наиболее неоднородно распределены железо общее, двуокись кремния, закись железа (при содержании свыше 15%) и окись кальция (при содержании свыше 6%).

Измерение характеристики однородности ГСО состава дисперсных материалов ГОСТ 8.531—85 рекомендует выполнять методом, основанным на многократном измерении содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего материала ГСО с последующей обработкой результатов по схеме дисперсионного анализа.

При этом должно выполняться одно из следующих условий: а) проба сохраняется и может быть проанализирована целиком требуемое число раз; б) требуемое

число навесок отбирается от предварительно гомогенизированной (например, переведенной в раствор) пробы материала. Допускаемое значение или оценка СКО результатов параллельных измерений массовой доли аттестуемого компонента $\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$ не должны превышать допускаемое значение погрешности ГСО Δ_g. Отбор проб для исследования однородности проводят после приготовления материала ГСО перед его расфасовкой. От всей массы материала ГСО случайным образом отбирают m проб заданной массы M. Число отбираемых проб определяют в зависимости от числа параллельных определений n и значения $\Delta_g/\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$ (табл. 4.2).

ТАБЛИЦА 4.2

ЧИСЛО ОТБИРАЕМЫХ ПРОБ

Интервал значений $\Delta_g/\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$	Чнсло параллельных определений						
	2	3	4	5	6	7	8
До 1,5	90	40	25	18	15	12	11
1,5—2,1	52	27	19	15	13	—	—
2,1—3,0	31	18	13	12	—	—	—
3,0—4,2	19	12	11	—	—	—	—
Св. 4,2	12	—	—	—	—	—	—

При выполнении измерений характеристики однородности каждую из m проб анализируют n раз. Результаты измерений Cij заносят в формулу, показанную в табл. 4.3; индексом j нумеруют пробы ($j=1,2...m$), индексом i — результаты измерений в каждой пробе ($i=1, 2...n$).

ТАБЛИЦА 4.3

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Номер пробы	Номер определения			
	1	2	....	n
1	C_{11}	C_{12}	....	C_{1n}
2	C_{21}	C_{22}	....	C_{2n}
.	.	.	....	.
.	.	.	....	.
m	C_{m1}	C_{m2}	.....	C_{mn}

По данным измерений вычисляют суммы квадратов отклонений результатов внутри проб SS_e

$$S\,S_e = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(C_{ij} - \overline{C}_j)^2, \tag{4.2}$$

и между средними арифметическими по пробам $SS_н$

$$S\,S_н = n\sum_{j=1}^{m}(\overline{C}_j - \overline{\overline{C}})^2, \tag{4.3}$$

где $\overline{C}_j$ — среднее арифметическое n результатов для j-той пробы; $\overline{\overline{C}}$ — среднее арифметическое значение всех $n \cdot m$ результатов.

Затем определяют средние квадраты отклонений результатов измерений внутри проб $\overline{SS_e}$:

$$\overline{S\,S_e} = \frac{S\,S_e}{m\,(n-1)}, \tag{4.4}$$

и между пробами $\overline{SS_н}$

$$\overline{S\,S_н} = \frac{S\,S_н}{m-1}. \tag{4.5}$$

Характеристику однородности оценивают по формуле

$$\sigma_н = \sqrt{\frac{1}{n}\,(\overline{S\,S_н} - \overline{S\,S_e})} \tag{4.6}$$

а если $\overline{SS_н} \leqslant \overline{SS_e}$, то полагают

$$\sigma_н = {}^1/_3\sqrt{\overline{S\,S_e}}. \tag{4.7}$$

Полученную характеристику однородности материала сравнивают с оценкой погрешности средств и методов аттестации ГСО $\Delta_{АСО}$, соответствующей доверительной вероятности $P=0{,}95$. Если выполняется соотношение $\sigma_н \leqslant 1/8\ \Delta_{АСО}$, погрешностью от неоднородности пренебрегают и принимают, что погрешность СО $\Delta_{СО} = \Delta_{АСО}$. Массу наименьшей представительной пробы M_{min} вычисляют по формуле

$$M_{min} = \frac{64\,\sigma_н^2}{\Delta_{АСО}^2}. \tag{4.8}$$

Если справедливо соотношение $\sigma_н > 1/8\ \Delta_{АСО}$, погрешность СО $\Delta_{СО}$ с учетом погрешности от неоднородности вычисляют по формуле

$$\Delta_{СО} = \sqrt{1/3\ \Delta^2_{АСО} + \sigma^2_н}. \qquad (4.9)$$

В связи с тем, что в ряде случаев трудно обеспечить выполнение условий, требуемых от МВИ химического состава для рассмотренной выше методической схемы, ее целесообразно дополнить другими способами оценки характеристики однородности ГСО, в том числе основанными на изучении межфракционной неоднородности дисперсного материала и качества его усреднения и т. д. При оценке характеристики однородности монолитных материалов ГСО используют только методы, основанные на дисперсионном анализе результатов измерений; один из наиболее простых способов контроля однородности монолитных образцов приведен в главе 5.

4.2.7. Порядок проведения межлабораторного эксперимента

Согласно ГОСТ 8.532—85 (СТ СЭВ 4570—84) межлабораторная аттестация ГСО представляет собой исследования, проводимые независимо в нескольких аналитических лабораториях с использованием различных МВИ с целью установления следующих основных метрологических характеристик ГСО: значения аттестованной характеристики C° и характеристики погрешности $\Delta_{АСО}$. Характеристики погрешности ГСО выражают в виде границы абсолютной или относительной погрешности при доверительной вероятности не менее 0,95.

Для участия в межлабораторной аттестации СО привлекаются не менее 10 наиболее квалифицированных лабораторий (независимо от их ведомственной принадлежности), прошедших метрологическую аттестацию в установленном порядке и постоянно контролирующих химический состав объектов, используемых в качестве материала ГСО. В обоснованных случаях, по согласованию с Главным центром СО, для межлабораторной аттестации допускается привлекать лаборатории, не прошедшие метрологическую аттестацию, но располагающие квалифицированными кадрами, соответствующими СИ и показавшие возможность измерения химического состава с требуемой для аттестации ГСО точностью.

При разработке ГСО состава материалов, которые еще не выпускаются промышленностью (или при атте-

стации содержания компоиеитов, которое еще ие подлежит массовому контролю), к межлабораториому эксперимеиту привлекают оргаиизации-разработчики этих материалов и промышленные предприятия, где плаиируется их производство (или коитроль соответствующих содержаиий компонеитов).

При проведении межлабораториой аттестации ГСО следует примеиять иаиболее точиые стаидартизоваииые или аттестованиые МВИ состава материалов, аиалогичиых материалу ГСО. Для разработки ГСО состава материалов чериой металлургии иаиболее широко примеияют гравиметрические, титриметрические, фотометрические, полярографические и иекоторые другие химические и физико-химические методы аиализа. Весьма большое количество контролируемых компонентов в материалах черной металлургии и их взаимное влияиие на результаты измерений химического состава привели к необходимости создаиия определеииого иабора химико-аиалитических МВИ химического состава, прежде всего, чугуиов, сталей, сплавов иа иикелевой основе и железорудного сырья, позволяющих обеспечить миииальио возможиую при совремеиием развитии аиалитической химии погрешность при правильиом выборе оптимальиого варианта методики для установлеиия каждой из аттестуемых характеристик ГСО в зависимости от того или иного сочетания контролируемого и влияющих компоиеитов.

В настоящее время в ИСО ЦНИИчермета аттестованы наборы МВИ, отиосящиеся к серии «СО» по отраслевому реестру и обеспечивающие аттестацию СО высшей точиости и передачу от них измерительиой иформации при разработке ГСО для большой группы компонентов в чериых металлах и железорудном сырье. МВИ, отиосящиеся к серии «КП» могут использоваться как для разработки ГСО, так и контроля готовой продукции на промышленных предприятиях (до утверждеиия соответствующих ГСХА). Методики серии «СО» рассылаются исполнителям межлабораторного эксперимеита, а серии «КП» кроме того — по запросу промышленных предприятий для контроля продукции. Характеристика аттестованиых в ИСО ЦНИИчермета МВИ химического состава черных металлов серий «СО» и «КП» приведена в приложеиии 8. В иеобходимых случаях участиикам межлабораторной аттестации рассылаются МВИ, разработаиные специально при выпуске того или иного ГСО (серия «МЭ»).

Материал ГСО, направляемый в организации-исполнители для проведения анализа, сопровождают сертификатом, в котором указывается содержание компонентов, определенное экспресс-методами, перечнем подлежащих аттестации характеристик в данном материале, контрольными ГСО и в случае необходимости аттестатами методик на определение содержания отдельных компонентов. Все данные представляют не позднее чем за месяц до начала работы по договору. Пробы материала СО для анализа поступают в упакованном виде с наклеенной этикеткой.

Указываемое в сертификате содержание компонентов является результатом предварительных измерений. В процессе переработки заготовки на материал ГСО часть ее остается неиспользованной (например, при переработке заготовки стали на стружку удаляется поверхностная часть слитка и исключается сердцевина заготовки), в результате чего содержание компонентов в материале может существенно отличаться от данных сертификата. Исполнитель межлабораторного эксперимента обязан провести анализ материала в сроки, обусловленные договором, и представить отчет по установленной форме; при необходимости исполнитель обязан повторить выполнение анализа по требованию разработчика ГСО.

Установление содержания каждого аттестуемого компонента во всех лабораториях — исполнителях межлабораторного эксперимента проводят с помощью двух или трех сотрудников двумя по возможности независимыми методами (общее число единичных измерений не менее 16); любые отклонения от этого правила предварительно согласуют с разработчиком ГСО. Число контрольных (холостых) опытов должно быть не менее двух. Точность результатов измерений по каждому методу контролируют воспроизведением аттестованных характеристик контрольных ГСО не менее чем в трех навесках; при отсутствии контрольного ГСО способы контроля точности результатов измерений согласуют с разработчиком ГСО.

Каждый сотрудник, участвовавший в проведении анализа, представляет все результаты единичных измерений обоими методами, средние результаты измерений и все результаты воспроизведения аттестованных характеристик контрольных ГСО. Результаты эксперимента считают удовлетворительными, если расхождение между наиболее отличающимися результатами трех, четырех и

пяти, шести и семи, восьми параллельных измерений, полученных одним методом для разрабатываемого и контрольного ГСО, не превышает соответственно d_3; $1{,}1d_3$; $1{,}2d_3$ и $1{,}3d_3$; среднее арифметическое результатов параллельных измерений аттестованных характеристик контрольного ГСО отличается от установленного содержания не более чем на $0{,}5d_3$.

При нарушении одного из указанных требований измерения повторяют; при соблюдении их по каждому методу рассчитывают среднее арифметическое результатов измерений содержания компонентов. Все результаты включают в отчет с числом значащих цифр согласно п. 3.2.

Вместе с результатами представляют данные о фактических условиях выполнения измерений (величину навески, исходные вещества для установления концентрации титрованных растворов, результат холостого опыта, краткую схему методики с указанием основных аналитических операций и т. д.).

Источником информации о концентрации компонента в материале ГСО является только один средний результат, полученный от каждой лаборатории — исполнителя аттестационного анализа; остальные данные, включаемые в отчет, служат для предварительного контроля качества выполнения измерений. Результаты, полученные с нарушением МВИ или неправильно выбранным методом анализа, исключаются независимо от их значений.

При объединении нескольких (N) средних результатов, полученных в одной лаборатории, выборочный размах варьирования не должен превышать (для доверительной вероятности $P=0{,}95$) допускаемых значений $d_{в,N}$ (% абс.) $= V(P, N) \cdot \sigma_к$, где $V(P, N)$ — критическое значение распределения размаха (см. приложение 7).

4.2.8. Установление значений аттестуемых характеристик ГСО на основе проведения межлабораторного эксперимента

Обработка результатов межлабораторного эксперимента включает следующие основные этапы по каждому аттестуемому компоненту: проверку гипотезы о случайном характере отклонения крайних средних результатов анализа от центра рассеивания в выборке; проверку гипотезы о нормальном распределении средних результа-

тов анализа; проверку гипотезы о соответствии выборочной дисперсии $S_к^2$ генеральной дисперсии $\sigma_к^2$, вычисление и проверку соответствия значения $\Delta_{АСО}$ метрологическим требованиям.

Для проверки гипотезы о случайном характере отклонений крайних средних результатов анализа от центра рассеивания, согласно ГОСТ 11.002—73, результаты аттестационного анализа $\overline{C}_j$ располагают в возрастающем порядке ($\overline{C}_1 \leqslant \overline{C}_2 \leqslant ... \leqslant \overline{C}_{N_к}$), вычисляют выборочное среднее арифметическое $\overline{\overline{C}}$ и выборочное значение T-критерия:

$$\hat{T}_1 = \frac{\overline{\overline{C}} - \overline{C}_1}{\sigma_к} \qquad (4.10)$$

или

$$\hat{T}_{N_к} = \frac{\overline{C}_{N_к} - \overline{\overline{C}}}{\sigma_к} . \qquad (4.11)$$

Значение $\hat{T}_1$ сравнивают с критическим значением $T_{кр}$ (приложение 9) для данного объема выборки $N_к$ и принятого уровня значимости α (предпочтительно $\alpha = 0{,}05$). Если $\hat{T}_1 > T_{кр}$, то результат $\overline{C}_1$ исключают из дальнейших расчетов. Оценку принадлежности к выборке результата $\overline{C}_{N_к}$ проводят аналогично. В случае исключения результата $\overline{C}_1$ или $\overline{C}_{N_к}$ повторно вычисляют $\overline{\overline{C}}$ для оставшихся членов упорядоченной выборки и вновь проверяют принадлежность крайних результатов: $\overline{C}_2$ (если был исключен результат $\overline{C}_1$) или $\overline{C}_{N_к-1}$ (если был исключен результат $\overline{C}_{N_к}$).

Если генеральное среднее квадратическое отклонение $\sigma_к$ неизвестно, для проверки гипотезы о случайном характере отклонения крайних результатов от центра рассеивания $\overline{\overline{C}}$ вычисляют $S_к$ по формуле (3.18) и находят выборочное значение $\hat{T}$

$$\hat{T}_1 = \frac{\overline{\overline{C}} - \overline{C}_1}{S_к} \qquad (4.12)$$

или

$$\hat{T}_{N_к} = \frac{\overline{C}_{N_к} - \overline{\overline{C}}}{S_к} . \qquad (4.13)$$

Значение $\hat{T}_1$ сравнивают с критическим значением T-критерия (см. приложение 9) для данного объема выборки $N_к$ и принятого уровня значимости α. Если $\hat{T}_1 \geqslant T_{кр}$, допущение о случайном отклонении $\overline{C}_1$ от $\overline{\overline{C}}$ отвергают и результат $\overline{C}_1$ исключают из дальнейших расчетов. Оценка принадлежности к выборке результата $\overline{C}_N$ проводится аналогично.

В случае исключения результата $\overline{C}_1$ или $\overline{C}_{N_к}$ повторно вычисляют $\overline{\overline{C}}$ и $S_к$ для оставшихся членов упорядоченной выборки и вновь проверяют принадлежность крайних результатов $\overline{C}_2$ (если был исключен результат $\overline{C}_1$) или $\overline{C}_{N_к-1}$ (если был исключен результат $\overline{C}_{N_к}$).

Для проверки гипотезы о нормальном распределении средних результатов измерений состава ГСО используют критерий Шапиро—Уилка (W-критерий), для чего после исключения анормальных результатов вычисляют выборочное среднее $\overline{\overline{C}}$; принимают $\varkappa = \frac{N_{прин}}{2}$, если $N_{прин}$ четное, и $\varkappa = \frac{N_{прин}-1}{2}$, если $N_{прин}$ нечетное; вычисляют величину Б:

$$Б = \gamma_1 (\overline{C}_{N_{прин}} - \overline{C}_1) + \gamma_2 (\overline{C}_{прин-1} - \overline{C}_2) + \ldots$$

$$\ldots + \gamma_к (\overline{C}_{N_{прин-\varkappa+1}} - \overline{C}_\varkappa) = \sum_{j=1}^{\varkappa} \gamma_j (\overline{C}_{N_{прин-\gamma+1}} - \overline{C}_j), \quad (4.14)$$

где γ_j — значения, приведенные в приложении 10 для $j = 1, 2, \ldots, \varkappa$.

Вычисляют выборочное ($\hat{W}$) значение W-критерия:

$$\hat{W} = \frac{Б^2}{N_{прин} \sum_{j=1} (\overline{C}_j - \overline{\overline{C}})^2}, \quad (4.15)$$

и сравнивают его с критическим значением W-критерия (приложение 11) для данного объема $N_{прин}$ средних результатов и уровня значимости α (предпочтительное значение $\alpha = 0{,}1$). Если $\hat{W} \geqslant W_{кр}$, имеющиеся экспериментальные данные не противоречат гипотезе о нормальном распределении результатов кругового анализа.

При $\hat{W} \leqslant W_{кр}$ и объеме выборки $N_{прин} \geqslant 16$ гипотезу о нормальном распределении средних результатов кругового анализа проверяют дополнительно по методике ГОСТ 8.207—76 с помощью двух следующих критериев.

Критерий I. По данным анализа $\overline{C}_1, \overline{C}_2, \ldots \overline{C}_j, \ldots \overline{C}_{N_{прин}}$, вычисляют выборочное $(\hat{d})$ значение d-критерия по формуле

$$\hat{d} = \frac{\sum_{j=1}^{N_{прин}} |\overline{C}_j - \overline{\overline{C}}|}{N_{прин} S_к^*}, \qquad (4.16)$$

где $S_к^*$ — смещенная оценка среднего квадратического отклонения, характеризующего воспроизводимость результатов межлабораторного эксперимента, вычисляется по уравнению

$$S_к^* = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_{прин}} (\overline{C}_j - \overline{\overline{C}})^2}{N_{прин}}}. \qquad (4.17)$$

Принимают, что экспериментальные данные не противоречат гипотезе о нормальности, если

$$d_{кр,1} \leqslant \hat{d} \leqslant d_{кр,2}, \qquad (4.18)$$

ТАБЛИЦА 4.4

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ d-КРИТЕРИЯ И ЗНАЧЕНИЯ P ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ $ZP/2$

$N_{прин}$	$d_{кр,1}$	$d_{кр,2}$	Значения P при уровне значимости α		
			0,05	0,02	0,01
16	0,6829	0,9137	0,98	0,99	0,99
17	0,6853	0,9110	0,98	0,99	0,99
18	0,6877	0,9083	0,98	0,99	0,99
19	0,6902	0,9055	0,98	0,99	0,99
20	0,6925	0,9028	0,98	0,99	0,99
21	0,6950	0,9001	0,96	0,97	0,98
22	0,6968	0,8981	0,96	0,97	0,98
23	0,6986	0,8961	0,96	0,98	0,98
24	0,7004	0,8941	0,97	0,98	0,98
25	0,7022	0,8921	0,97	0,98	0,98

где $d_{кр,1}$ и $d_{кр,2}$ — критические значения d-критерия для уровня значимости $1-\alpha/2$ и $\alpha/2$ соответственно (предпочтительное значение α равно 0,02). В табл. 4.4 приведены значения $d_{кр,1}$ и $d_{кр,2}$ для $\alpha=0{,}02$ при различных значениях $N_{прин}$.

Критерий II. Сравнивают значения модулей разности $|C_1-\overline{\overline{C}}|$, $|\overline{C}_2-\overline{\overline{C}}|$, ..., $|\overline{C}_j-\overline{\overline{C}}|$, ..., $|\overline{C}_{N_{прин}}-\overline{\overline{C}}|$ со значением $Z_{P/2}\cdot S_к$.

Ниже приведены значения $Z_{P/2}$ в зависимости от вероятности $P/2$:

$P/2$	0,495	0,490	0,485	0,480
$ZP/2$	2,58	2,33	2,17	2,05

Значение P для уровня значимости α (предпочтительно $\alpha=0{,}05$) и числа средних результатов $N_{прин}$ приведены в табл. 4.4.

Принимают, что гипотеза о нормальности согласуется с экспериментальными данными, если наблюдаемое число превышений $h_{набл}$ разностей $|\overline{C}_j-\overline{\overline{C}}|$ над величиной $ZP/2$ не более допустимого числа $h_{доп}$, значения которого в зависимости от объема выборки средних результатов $N_{прин}$ приведены ниже:

$N_{прин}$	16—20	21—25
$h_{доп}$	1	2

Если хотя бы один из критериев не соблюдается, считают, что распределение средних результатов межлабораторного эксперимента не соответствует нормальному.

Для проверки соответствия выборочной ($S_к^2$) и генеральной ($\sigma_к^2$) дисперсий вычисляют значение $S_к^2$ по формуле

$$S_к^2=\frac{1}{N_{прин-1}}\sum_{j=1}^{N_{прин}}(\overline{C}_j-\overline{\overline{C}})^2, \qquad (4.19)$$

находят по экспериментальным данным выборочное ($\hat{\chi}^2$) значение χ^2-критерия:

$$\hat{\chi}^2=\frac{S_к^2(N_{прин}-1)}{\sigma_к^2}, \qquad (4.20)$$

и принимают, что экспериментальные данные не противоречат гипотезе о несущественности различия $S_к^2$ и $\sigma_к^2$, если

$$\chi^2_{кр,2}\leqslant\hat{\chi}^2\leqslant\chi^2_{кр.1} \qquad (4.21)$$

где критические $\chi^2_{кр,1}$ и $\chi^2_{кр,2}$ значения находят для числа степеней свободы ($N_{прин}$—1) и уровня значимости α (предпочтительное значение 0,05).

Вычисление значения $\Delta_{АСО}$ (для доверительной вероятности 0,95) выполняют по формуле

$$\Delta_{АСО} = 1{,}96 \frac{\sigma_к}{\sqrt{N_{прин}}} . \qquad (4.22)$$

При неизвестном значении $\sigma_к$ величину $\Delta_{АСО}$ вычисляют по формуле (предпочтительно $\alpha = 0{,}05$)

$$\Delta_{АСО} = t_{кр} \frac{S_к}{\sqrt{N_{прин}}} \qquad (4.23)$$

Точность установления значения аттестованной характеристики ГСО для химического анализа соответствует его назначению, если выполняется условие $\Delta_{АСО} \leqslant \leqslant 0{,}3\ d_з$. Точность установления значения аттестованной характеристики ГСО для спектрального анализа соответствует его назначению, если выполняется условие $\Delta_{АСО} \leqslant 0{,}4\ \ d_з$.

4.3. Структура отраслевой системы СО состава материалов черной металлургии

В соответствии с метрологическими функциями СО, регламентированными ГОСТ 8.315—78, отраслевая система СО состава материалов черной металлургии создавалась и развивается как одно из звеньев системы обеспечения единства измерений на металлургических предприятиях; более того, необходимость жесткого согласования метрологических характеристик выпускаемых СО с требованиями к качеству металлопродукции и сложившимся в отрасли комплексом методик количественного анализа выступает в качестве определяемого фактора при формировании номенклатуры СО.

В структуре отраслевой системы СО состава материалов отрасли (рис. 2) представлены четыре подсистемы СО (ПССО) для измерений состава основных видов готовой продукции (железорудного сырья, чугунов, сталей и сплавов на никелевой основе). Высшим звеном всех подсистем являются серии СО высшей точности, каждая из которых охватывает необходимый диапазон содержания какого-либо одного компонента в определенном виде материала при фиксированных ограничениях, накладываемых на содержание влияющих на ход ана-

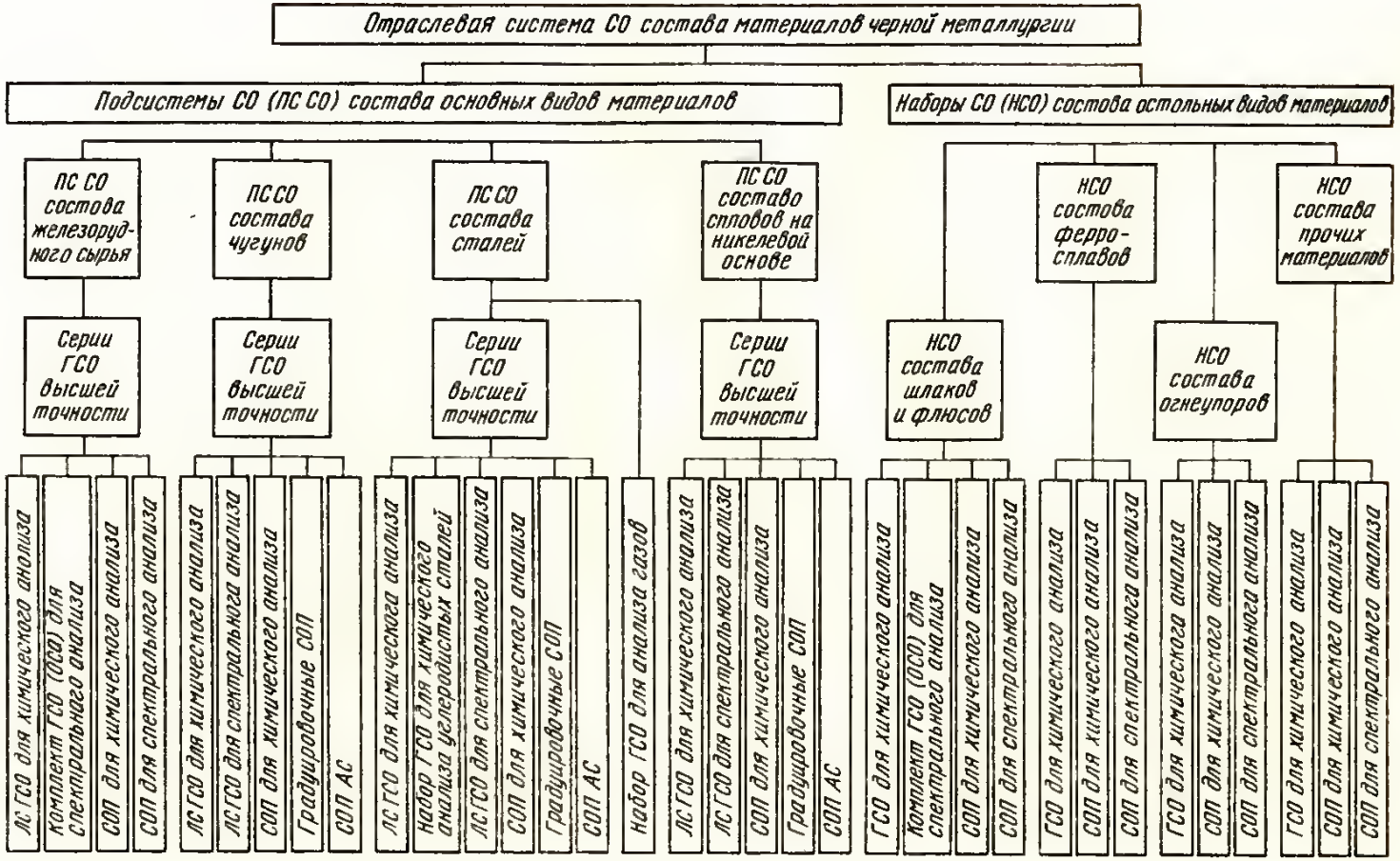


Рис. 2. Структура отраслевой системы СО состава материалов черной металлургии

ТАБЛИЦА 4.5

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СО ВЫСШЕЙ ТОЧНОСТИ СОСТАВА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Чугуны			Стали			Сплавы на никелевой основе		
	D, %	число серий	число типов	D, %	число серий	число типов	D, %	число серий	число типов
Углерод	3,213	1	1	0,0047—0,926	2	12	—	—	—
Хром	0,050—2,694	1	4	0,0063—25,99	2	13	0,040—18,31	2	4
Кремний	0,227—2,010	1	4	0,0062—2,573	2	11	0,158—1,319	3	9
Никель	0,078—0,862	1	3	0,042—29,0	3	14	—	—	—
Маргаиец	0,372—1,783	2	4	0,082—8,25	4	10	0,101—0,751	3	7
Бериллий	—	—	—	—	—	—	2,47	1	1
Свииец	—	—	—	0,191	1	1	—	—	—
Вольфрам	—	—	—	0,0084—9,61	1	8	2,96—6,69	1	2
Фосфор	0,0588—1,170	1	4	0,0012—0,0892	5	12	0,0018—0,0147	3	6
Медь	0,086—0,173	1	2	0,0161—2,842	2	8	0,059—8,45	2	5
Молибден	0,415	1	1	0,038—3,28	2	9	2,95—28,02	3	4
Ниобий	—	—	—	0,053—0,775	1	5	1,10—2,07	1	2
Мышьяк	0,132	1	1	0,0111—0,128	1	3	—	—	—
Азот	—	—	—	0,035—0,426	2	5	—	—	—
Кобальт	0,238	1	1	0,220—17,58	1	4	5,40—15,07	1	2
Титаи	0,109	1	1	0,0485—1,950	2	6	0,090—2,50	1	4
Магиий	0,078	1	1	—	—	—	—	—	—
Алюмииий	—			0,0138—5,37	1	5	0,126—3,08	2	5
Ваиадий	0,438	1	1	0,021—2,35	4	16	0,321—1,63	2	3
Сера	0,0217—0,0425	1	2	0,0036—0,201	2	11	—	—	—
Селеи	—	—	—	0,126	1	1	—	—	—
Циркоиий	—	—	—	0,104	1	1	—	—	—
Бор	—	—	—	0,0056	1	1	0,0045—0,0078	1	2
Церий	—	—	—	—	—	—	0,017	1	1
Железо	—	—	—	—	—	—	0,444—6,36	2	5

лиза компонентов. Поэтому для одного и того же компонента разрабатываются разные серии: с наличием в материале СО влияющих элементов и без них. Сводные данные о диапазоне концентраций (D) компонентов, охватываемых СО высшей точности, количестве серий по каждому компоненту и числе типов созданных образцов состава черных металлов приведены в табл. 4.5, а состава железорудного сырья — в табл. 4.6.

ТАБЛИЦА 4.6

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СО ВЫСШЕЙ ТОЧНОСТИ СОСТАВА ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

Компонент	D, %	число	
		серий	типов
Закись марганца	0,033—1,207	1	4
Двуокись титана	0,136—2,65	1	2
Железо общее	45,83—68,48	3	3
Фосфор	0,0147—1,266	1	5
Сера	0,0088—0,353	1	5
Пятиокись ванадия	0,098—0,585	1	2
Закись никеля	0,747	1	1
Окись кальция	1,75—10,62	1	3
Окись магния	0,423—2,27	1	2
Закись железа	2,43—29,55	2	5
Двуокись кремния	3,85—11,53	1	3
Окись алюминия	0,26—4,69	1	3
Окись хрома	2,29	1	1

СО высшей точности, выполняющие функции исходных образцовых мер химического состава, используются только в химико-аналитических лабораториях ИСО ЦНИИчермета и не поступают в реализацию для промышленных и научно-исследовательских организаций.

ГСО для химического анализа в каждой подсистеме образуют внутренне согласованные локальные системы (ЛС ГСО); принцип их формирования показан ниже на примере аттестованных характеристик кремния, установление содержания которого предусмотрено во всех образцах ЛС ГСО для химического анализа углеродистых и легированных сталей. Для учета специфики химического анализа сталей как при наличии, так и при отсутствии мешающих элементов ЛС ГСО включает 4 группы образцов с аттестованным содержанием кремния и следующим общим химическим составом (при несколько больших требованиях к ограничениям состава, чем указаны в табл. 4.5):

1) стали легированные хромом (менее 3%) и не легированные вольфрамом и ниобием;

2) стали, легированные хромом (более 3%) и не легированные вольфрамом и ниобием;

3) стали, легированные вольфрамом и (или) ниобием (менее 5%).

4) стали, легированные вольфрамом и (или) ниобием (более 5%).

ТАБЛИЦА 4.7

АТТЕСТОВАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЯ, ВКЛЮЧЕННЫЕ В ЛСГСО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ

Аналитическая характеристика группы сталей	Номера ГСО (содержание кремния, %), соответствующие интервалу содержаний, %				
	<0,035	0,036—0,10	0,11—0,35	0,36—1,0	1,1—3,5
1. Не содержащие вольфрама и ниобия, хрома не более 3%	С2 (0,005) С3 (0,008) С1 (0,01)	С5 (0,05) С6 (0,1) С47 (0,1) С13 (0,1)	С7 (0,2) С8 (0,2) С12 (0,2) С4 (0,2) С16 (0,2) С46 (0,2) С48 (0,2) С14 (0,3) С17 (0,2) С19 (0,3) С49 (0,3)	С11 (0,7) С10 (0,8) С51 (0,8) С50 (0,4)	С15 (1,7) С9 (3,0)
2. Не содержащие вольфрама и ниобия, хрома более 3%	—	—	С25 (0,2) С44 (0,3) С45 (0,3) С34 (0,3) С29 (0,3)	С35 (0,4) С38 (0,5) С42 (0,5)	С41 (1,6) С30 (2,6)
3. Содержащие вольфрам и (или) ниобий менее 5%	—	—	С21 (0,2) С33 (0,2) С40 (0,3) С32 (0,3) С18 (0,3)	С20 (0,4) С31 (0,4) С37 (0,5) С43 (0,8) С31 (0,4) С23 (0,6) С28 (0,9)	С22 (1,4)
4. Содержащие вольфрам и (или) ниобий более 5%			С26 (0,2) С24 (0,3) С27 (0,3)	—	—

Согласно действующим стандартам на марки стали 1-я группа ГСО охватывает диапазон варьирования содержания кремния 0,005—4,9%; 2-я 0,15—3,0%; 3-я 0,15—1,0% и 4-я 0,2—0,4%. В табл. 4.7 приведены ГСО, включенные в ЛС ГСО и полностью охватывающие указанные диапазоны значений содержания кремния для всех приведенных выше групп сталей. Аналогичным образом назначены аттестованные характеристики ЛС ГСО для других контролируемых элементов. Все аттестуемые в ЛС ГСО характеристики разделяют на две группы:

1) системообразующие, которые определяют назначение данного образца в ЛС ГСО и уровень которых при очередном выпуске не должен выходить за пределы, обусловленные назначением образца, так как это привело бы к снижению эффективности отраслевой системы СО;

2) дополнительные, уровень которых при очередном выпуске может изменяться в пределах варьирования концентрации соответствующего компонента в данном виде материала без снижения эффективности отраслевой системы СО.

Все подсистемы ГСО состава черных металлов, помимо ЛС ГСО для химического анализа включают ЛС ГСО для спектрального анализа, а также градуировочные СОП и централизованно разрабатываемые СОП АС для контроля стабильности функции преобразования спектроаналитических СИ. СОП для химического анализа не получили на предприятиях отрасли широкого распространения (менее 10% общего количества разработанных типов СОП). Номенклатура ГСО для химического анализа сталей показана в табл. 4.8, чугунов — в табл. 4.9 и сплавов на никелевой основе — в табл. 4.10. ПС ГСО состава сталей включает также дополнительный набор ГСО для химического анализа наиболее распространенных объектов контроля — углеродистых сталей (табл. 4.11). Аттестованные характеристики ГСО для спектрального анализа черных металлов показаны в табл. 4.12—4.16.

В тех случаях, когда в настоящее время выпуск серий ГСО высшей точности не представляется возможным (или экономически нецелесообразным), выпускаются наборы ГСО. Такие наборы разработаны для химического анализа ферросплавов (табл. 4.17), огнеупоров (табл. 4.18), шлаков и флюсов (табл. 4.19), руд (табл. 4.20), кроме того, УралНИИЧМ выпущен набор ГСО для контроля содержания газов в сталях (табл. 4.21).

ТАБЛИЦА 4.8

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО

Номер ГСО	Химический								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C1	0,0034	0,0060	0,0026	0,0022	0,0011	0,0063	0,0047	0,016	0,0003
C2	0,0103	0,050	0,033	0,0113	0,0092	0,068	0,153	0,101	0,008
C3	0,087	0,0058	0,393	0,028	0,0109	0,033	0,041	0,033	0,0006
C4	0,114	0,212	0,886	0,131	0,114	0,076	0,097	0,134	—
C5	0,211	0,100	0,317	0,0192	0,0112	0,068	0,058	0,094	0,0055
C6	0,181	0,080	0,283	0,021	0,0077	0,045	0,048	0,086	—
C7	0,346	0,330	0,698	0,0164	0,0205	0,033	0,036	0,034	—
C8	0,734	0,218	0,855	0,0255	0,0211	0,023	0,055	0,037	—
C9	0,0373	3,15	0,066	0,0043	0,0017	0,043	0,095	0,136	0,0047
C10	0,159	0,83	1,20	0,0070	0,020	0,108	0,075	0,172	—
C11	0,207	0,70	1,67	0,0091	0,0038	1,22	0,177	0,217	—
C12	0,202	0,232	0,87	0,0035	0,0061	0,578	0,624	0,247	—
C13	0,436	0,080	1,36	0,252	0,0187	0,093	0,340	—	—
C14	0,364	0,50	0,305	0,0058	0,0077	1,84	0,162	0,128	—
C15	0,558	1,82	0,89	0,0177	0,021	0,161	0,112	0,210	—
C16	0,761	0,70	0,341	0,0055	0,0076	0,75	0,255	0,306	0,198
C17	0,416	0,282	0,647	0,0043	0,0061	0,769	1,45	0,124	0,207
C18	1,369	0,361	0,340	0,0033	0,0071	0,588	0,140	0,051	—
C19	0,147	0,211	0,519	0,0056	0,0055	1,79	3,21	0,195	—
C20	0,307	0,243	0,408	0,0067	0,0067	1,59	1,50	0,137	—
C21	0,424	0,230	0,254	0,0080	0,0118	2,56	0,112	0,110	0,750
C22	0,401	1,15	0,655	0,0098	0,0088	2,83	0,89	0,145	0,408
C23	0,0474	0,454	0,215	0,0066	0,0061	5,07	0,055	0,024	—
C24	0,890	0,367	0,302	0,0089	0,012	3,44	0,059	0,056	3,28
C25	0,690	0,224	0,236	0,010	0,018	3,41	0,295	0,145	—
C26	0,926	0,292	0,256	0,016	0,015	4,25	0,221	—	0,264
C27	0,692	0,404	0,263	0,0084	0,0263	2,64	0,494	0,152	0,398
C28	0,481	0,826	0,211	0,0047	0,0148	5,93	0,725	0,113	0,617
C29	0,0141	0,67	0,586	0,0099	0,011	11,43	19,05	0,066	—
C30	0,251	2,32	0,486	0,0041	0,015	12,71	17,05	—	—
C31	0,379	0,447	8,50	0,0023	0,0293	12,64	8,24	0,152	1,28
C32	0,079	0,245	0,405	0,0138	0,016	12,41	3,20	0,264	0,049
C33	0,039	0,354	0,563	0,0025	0,012	15,34	23,76	—	—
C34	0,155	0,415	0,290	0,0104	0,0102	15,93	2,56	0,218	—
C35	0,0730	0,528	0,651	0,0128	0,0098	17,74	0,90	—	0,625

состав, %

Ti	V	Al	W	N	As	Sb	Co	Прочие
11	12	13	14	15	16	17	18	19
0,0002	—	0,014	—	—	0,0008	—	0,0033	0,0001 Pb 0,0003 Zn 0,0006 Sn
0,0018	—	0,097	—	0,0053	0,013	—	—	—
—	—	—	—	0,0039	0,0017	—	—	—
—	—	—	—	0,0037	—	—	—	—
—	—	0,0293	—	—	—	—	—	—
—	—	0,052	—	—	—	—	—	—
—	0,007	0,0083	—	—	0,0049	—	—	—
—	—	—	—	0,0041	0,122	—	—	—
0,0062	—	0,012	—	0,0128	0,0062	—	—	0,0003 Pb 0,0037 Sn 0,0009 Sb 0,0006 Zn
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,031 Zn
0,035	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,167 Pb
—	0,208	0,56	0,293	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,66	—	0,095	—	—	—	—	—
—	0,048	—	—	—	—	—	—	—
0,064	0,223	—	3,86	—	—	—	—	—
—	0,032	—	—	—	—	—	—	—
—	0,165	—	1,33	—	—	—	—	—
—	0,86	—	5,02	—	—	0,068	—	—
—	0,143	—	0,75	—	—	—	—	—
—	0,516	—	0,75	—	—	—	—	—
—	2,12	—	5,82	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	2,49	—	9,34	—	—	—	5,50	—
—	1,23	—	17,43	—	—	—	0,116	—
—	0,612	1,63	3,76	—	—	—	0,012	0,00024 Pb 0,0008 Sb 0,0015 Zn
2,73	0,011	0,271	—	—	0,0028	—	—	0,0218 B 0,0006 Sb 0,0018 Sn 0,0002 Pb 0,0022 Zn
—	—	—	—	—	—	0,050	—	—
0,0028	1,42	—	—	0,0513	—	0,395	—	—
—	0,305	—	2,20	—	—	—	—	—
1,49	—	—	4,66	—	—	—	—	0,0059 B
0,419	0,49	—	—	—	—	0,106	—	—
0,456	0,190	—	—	—	—	—	—	—

Номер ГСО	Химический								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
С36	0,0867	0,525	14,61	0,0101	0,0194	18,85	0,506	—	—
С37	0,060	0,56	1,36	0,0046	0,012	17,50	11,99	0,257	—
С38	0,0542	0,974	1,60	0,0034	0,0128	17,07	8,45	0,095	—
С39	0,0367	0,520	0,981	0,0049	0,0102	18,03	9,91	0,019	—
С40	0,331	0,451	1,23	0,0116	0,010	19,06	9,06	0,091	1,22
С41	0,0812	1,43	1,42	0,0058	0,0165	18,72	8,60	0,095	—
С42	0,0159	0,654	0,544	0,0110	0,0090	23,58	27,88	2,84	2,77
С43	0,022	1,09	0,378	0,0050	0,0108	20,82	11,63	0,223	5,22
С44	0,057	0,147	0,558	0,0060	0,013	23,57	6,14	—	0,075
С45	0,042	0,270	0,191	—	0,013	28,04	0,255	0,088	—
С46	0,0183	0,219	0,527	0,0054	0,0029	—	28,91	—	—
С47	0,0346	0,364	0,403	0,0083	0,0068	—	30,82	0,682	—
С48	0,984	0,222	0,268	0,0055	0,0115	0,098	0,120	0,114	—
С49	0,128	0,254	0,570	0,0201	0,0169	0,936	0,195	—	0,262
С50	0,096	0,283	1,27	0,0084	0,0073	—	—	—	—
С51	1,12	0,67	13,85	0,015	0,021	0,229	0,062	0,075	—
С52	1,024	0,312	0,355	0,0020	0,0128	1,47	0,192	0,157	—
С53	0,385	0,668	0,615	0,0053	0,0068	2,00	0,833	—	0,177
С54	0,099	0,955	0,679	0,0210	0,0296	0,746	0,642	0,443	0,008

ТАБЛИЦА 4.9

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО

Номер ГСО	Химический						
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
Ч1	3,18	0,262	0,235	0,035	0,059	—	0,154
Ч2	3,58	0,375	0,538	0,056	0,070	0,334	0,277
Ч3	—	0,706	1,84	0,038	1,26	—	—
Ч4	—	1,32	0,816	0,0170	0,204	0,521	0,392
Ч5	2,54	1,97	1,26	0,0060	0,0223	0,173	0,089
Ч6	3,14	2,49	0,844	0,0358	0,317	2,82	0,899
Ч7	—	2,70	0,913	0,029	0,681	0,124	—
Ч8	3,34	—	—	0,0123	—	—	—
Ч9	3,15	—	—	0,104	—	—	—

состав, %

Ti	V	Al	W	N	As	Sb	Co	Прочие
11	12	13	14	15	16	17	18	19
—	—	—	—	0,440	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,26	—	—
0,409	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,213 Se
0,222	0,028	—	1,10	—	—	0,329	—	—
—	2,02	—	—	0,174	—	—	—	—
0,461	—	0,028	—	—	—	—	—	—
0,740	—	—	—	—	—	0,080	—	—
—	0,133	—	—	0,321	—	—	—	—
0,255	—	5,42	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	17,66	—
—	—	—	—	—	—	—	4,02	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,201 Se
—	0,206	0,022	—	—	0,0090	—	—	0,00016 Pb 0,0029 Sn 0,0011 Zn 0,0009 Sb
—	0,080	0,018	—	0,0165	0,0034	0,028	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,025	—	—	0,78	—	0,0068	0,033	—	—
—	0,007	0,0137	—	0,0066	—	—	—	—

АНАЛИЗА ЧУГУНОВ

состав, %

Cu	Ti	Mo	Co	As	V	Mg
—	0,0079	—	—	0,013	—	—
0,108	0,216	0,411	0,135	—	0,447	—
—	—	—	—	0,112	—	—
0,149	—	—	—	—	—	—
0,109	—	—	—	—	—	0,051
—	0,187	0,486	0,237	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 4.10

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Номер ГСО	Химический								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Cu	Mo	Ti
Н1	0,0063	—	0,053	—	—	—	—	—	—
Н2	0,0176	1,36	0,837	0,0027	0,0036	5,59	0,084	—	—
Н3	0,0064	0,265	0,422	0,0022	0,0035	2,15	4,97	—	—
Н4	0,0049	0,54	0,81	—	0,0038	0,011	5,62	6,47	—
Н5	0,076	0,60	0,276	0,0034	—	20,05	—	—	0,279
Н6	0,634	1,30	0,261	0,0026	0,0043	20,44	0,852	—	2,48
Н7	0,027	0,333	0,204	—	0,011	14,85	0,011	2,97	2,58
Н8	0,0104	0,411	0,009	0,0016	0,0026	14,07	0,011	4,29	2,18
Н9	0,0112	0,53	0,281	—	—	16,53	0,049	2,51	1,89
Н10	0,0073	0,089	0,238	0,0032	0,0019	—	—	27,05	0,086
Н11	0,057	0,263	0,146	0,0031	—	27,09	—	—	—
Н12	0,0124	0,107	0,436	0,0029	—	15,49	—	16,12	—
Н13	0,0094	0,41	0,199	—	0,0043	17,87	—	4,36	1,12
Н14	0,0121	0,67	0,386	0,0032	0,0025	24,38	0,008	1,32	0,418
Н15	0,051	0,215	0,047	0,0022	0,0029	10,02	0,017	5,53	2,55
Н16	0,0495	0,265	0,223	0,0018		21,07	0,011	0,485	2,71

ТАБЛИЦА 4.11

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Номер ГСО	Химический						
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
У1	0,114	0,472	0,125	0,033	0,0164	0,566	0,104
У2	0,131	0,057	1,44	0,244	0,051	0,258	0,237
У3	0,182	0,171	0,409	0,0242	0,0078	0,144	0,112
У4	0,402	0,314	0,635	0,0177	0,0197	0,096	0,074
У5	0,587	0,252	0,757	0,037	0,054	—	—
У6	0,802	0,325	0,255	0,0196	0,0142	0,205	0,092
У7	0,950	0,277	0,257	0,0058	0,0205	0,140	0,088
У8	1,187	0,230	0,264	0,0143	0,0147	0,217	0,086
У9	0,956	—	—	0,0148	—	—	—

НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

состав, %

Al	B	Fe	W	Ni	Nb	V	Co	Прочие
—	—	—	—	—	—	—	—	2,46 Be
0,196	—	—	—	76,3	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	8,7	—	—	—	—	—	—
—	—	0,53	—	—	—	—	—	—
0,84	0,0098	0,34	—	—	—	—	—	—
1,44	—	1,52	—	—	2,08	—	—	—
—	0,0187	0,60	6,04	—	—	0,579	—	0,0015 Mg
1,69	0,0099	8,02	3,02	—	0,72	—	—	—
—	—	0,41	—	—	—	1,57	—	—
2,88	—	0,48	—	—	—	—	—	—
—	—	0,100	4,07	—	—	—	—	—
2,85	0,0099	0,28	6,52	—	—	—	5,50	0,005 Ce
0,16	—	2,15	13,42	56,9	—	—	—	—
4,06	0,020	0,53	5,48	—	—	0,324	15,07	—
0,90	0,0068	1,11	—	—	0,37	0,029	—	0,00013 Sb 0,0004 Sn

УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

состав, %

Cu	N	Pb	As	W	Mo	V	Прочие
0,0175	0,0107	—	—	—	—	—	—
0,071	—	0,192	—	—	—	—	—
0,172	0,0169	—	0,0060	0,0037	0,0124	—	0,0302 Al общ. 0,0244 Al кислото-растворимый
0,109	—	—	0,0068	—	—	—	—
—	—	—	—	0,028	—	—	—
0,179	—	—	0,0099	0,009	0,024	—	0,034 Al
0,117	0,0094	—	—	—	—	0,0032	0,0035 Ti
0,153	—	—	—	—	—	—	0,0023 Ti
—	—	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 4.12

СО ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ И АТТЕСТАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ И СРЕДНЕЛЕГИРО-

Номер ГСО	Химический						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo
УГ1	—	1,89	0,464	—	—	—	—
УГ2	0,0157	—	0,072	—	0,180	—	—
УГ3	0,997	0,701	0,323	0,838	0,957	0,120	0,155
УГ4	0,589	1,60	1,28	0,328	0,467	—	—
УГ5	0,089	0,138	0,178	1,51	1,86	0,423	0,050
УГ6	0,297	0,461	—	2,07	—	—	0,057
УГ7	—	0,134	—	—	2,99	0,80	0,515
УГ8	—	—	2,07	—	—	—	0,87
УГ9	—	—	—	0,120	0,071	1,62	—
УГ10	—	—	—	—	—	—	—
УГ11	—	—	—	—	—	—	—
УГ12	—	—	—	—	—	—	—
УГ13	—	—	—	—	—	—	—
УГ16	—	—	—	—	—	—	—
УГ17	0,100	0,580	0,050	0,024	0,078	—	—
УГ18	0,255	0,252	0,186	0,152	0,167	—	—
УГ19	0,328	0,170	0,288	0,250	0,192	—	—
УГ20	0,596	0,358	0,555	0,336	0,365	—	—
УГ21	0,894	0,439	0,874	0,451	0,573	—	—
УГ22	—	—	—	—	—	—	—
УГ23	—	—	—	—	—	—	—
УГ24	—	—	—	—	—	—	—
УГ25	—	—	—	—	—	—	—
УГ26	—	—	—	—	—	—	—
УГ27	—	—	—	—	—	—	—
УГ28	—	—	—	—	—	—	—
УГ29	—	—	—	—	—	—	—
УГ30	—	—	—	—	—	—	—
УГ31	—	—	—	—	—	—	—

4.4. Порядок утверждения, регистрации, учета и продления срока действия ГСО

ГСО утверждается Госстандартом по представлению Главного центра СО. Основанием для представления Главным центром СО на утверждение в Госстандарт каждого типа ГСО являются результаты метрологической экспертизы документации на ГСО. При разногласиях между экспертом и разработчиком решение о возможности представления ГСО данного типа к утверждению Госстандартом принимается Главным центром СО при участии представителя организации-разработчика. При несогласии организации-разработчика ГСО с

УСТАНОВОК ПРИ АНАЛИЗЕ УГЛЕРОДИСТЫХ, НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

состав, %							
Ti	V	Cu	Al	S	P	As	Zr
—	—	0,024	0,041	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,358	0,102	0,283	—	—	—	0,015	—
0,226	0,006	0,134	0,013	—	—	0,144	—
—	0,124	0,484	0,495	—	—	—	—
0,008	—	0,426	0,754	—	—	0,050	—
0,063	0,385	—	—	—	—	—	—
—	0,66	—	0,250	—	—	—	—
—	1,44	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,0075	0,0068	—	—
—	—	—	—	0,0183	0,038	—	—
—	—	—	—	0,057	0,0110	—	—
—	—	—	—	0,0315	0,0252	—	—
—	—	—	—	—	0,054	—	—
—	—	0,0092	—	—	—	—	—
—	—	0,016	—	—	—	—	—
—	—	0,162	—	—	—	—	—
—	—	0,252	—	—	—	—	—
—	—	0,333	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,066
—	—	—	—	—	—	—	0,099
—	—	—	—	—	—	—	0,026
—	—	—	—	—	—	—	0,012
—	—	—	—	—	—	—	0,0043
—	—	—	—	—	—	—	0,170
—	—	—	—	—	—	0,13	—
—	—	—	—	—	—	0,07	—
—	—	—	—	—	—	0,03	—
—	—	—	—	—	—	0,019	—

решением Главного центра СО окончательное решение принимает Госстандарт.

Госстандарт рассматривает представленные материалы с участием представителей Главного центра СО и организации-разработчика и принимает решение об утверждении данного типа ГСО и внесении его в раздел «Стандартные образцы» Государственного реестра средств измерений, прошедших государственные испытания.

При регистрации каждого типа ГСО ему присваивают обозначение, состоящее из индекса категории стандартного образца, регистрационного номера и двух последних цифр года утверждения (например, ГСО 785—76).

ТАБЛИЦА 4.13

СО ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ И АТТЕСТАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ ПРИ

Номер ГСО	Химический					
	Si	Mn	W	Mo	Ti	V
ЛГ1	—	—	0,074	0,136	2,14	—
ЛГ2	—	0,289	0,029	—	0,632	—
ЛГ3	—	1,79	—	0,054	0,327	—
ЛГ4	1,72	0,666	—	—	—	—
ЛГ6	—	—	2,83	—	—	1,90
ЛГ7	—	—	1,29	—	—	0,408
ЛГ8	0,628	—	0,496	0,754	—	0,186
ЛГ9	0,274	0,140	0,267	0,034	—	0,096
ЛГ10	0,488	—	0,146	1,86	0,187	—
ЛГ11	—	—	—	0,271	0,039	0,645
ЛГ12	1,81	—	—	—	0,033	—
ЛГ13	0,787	0,568	—	—	0,122	0,025
ЛГ14	0,393	0,324	0,093	0,108	0,327	—
ЛГ15	0,351	0,174	—	0,019	—	0,089
ЛГ16	0,078	0,061	—	—	—	—
ЛГ17	—	1,44	—	0,973	—	0,124
ЛГ18	—	—	0,387	0,543	0,681	0,255
ЛГ19	—	—	1,01	0,292	—	0,697
ЛГ20	—	—	2,11	—	—	—
ЛГ21	0,612	0,958	—	—	—	—
ЛГ22	0,284	0,311	—	0,155	—	—
ЛГ23	1,25	0,780	—	—	—	0,494
ЛГ24	0,087	0,153	—	0,577	—	0,97
ЛГ25	—	—	—	1,51	—	1,53
ЛГ26	—	—	—	0,279	—	2,41
ЛГ27	—	—	—	—	—	—
ЛГ28	—	—	—	—	—	—
ЛГ29	—	—	—	—	—	—
ЛГ30	—	—	—	—	—	—
ЛГ31	—	—	—	—	—	—

При повторном выпуске ГСО данного типа обозначение, присвоенное ему при регистрации, сохраняют, за исключением года утверждения. После цифры, обозначающей год утверждения, добавляют букву П, указывающую на повторность выпуска стандартного образца (например, основной выпуск ГСО 628—75; повторный выпуск ГСО 628—79П). Сводный учет ГСО осуществляет Главный центр СО, а информацию об утвержденных типах ГСО — Госстандарт.

В соответствии с ГОСТ 8.316—78 и РД 50—264—81 продление срока действия ГСО осуществляется Главным центром СО на основании предложений организации-разработчика ГСО. Продление срока действия ГСО допускается при выполнении следующих условий: имеется

состав, %						
Cu	Al	Nb	Co	Ni	B	Cr
0,093	—	—	—	—	—	—
0,587	—	—	—	—	—	—
0,220	0,044	0,047	—	—	—	—
0,144	—	0,136	0,124	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,38	—	—	—	—
—	—	0,755	—	—	—	—
—	—	—	0,049	—	—	—
—	0,362	—	—	—	—	—
—	0,063	—	0,511	—	—	—
0,113	0,055	—	—	—	—	—
0,180	0,138	—	—	0,155	—	—
0,218	0,295	—	—	0,337	—	—
0,518	0,621	—	—	1,50	—	—
1,00	—	—	—	0,863	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
0,121	0,055	—	—	—	—	4,51
—	0,218	—	1,01	0,281	—	3,86
0,237	0,124	—	0,489	0,455	—	—
0,511	—	—	0,215	0,663	—	3,27
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,0056	—
—	—	—	—	—	0,0066	—
—	—	—	—	—	0,0179	—
—	—	—	—	—	0,0252	—
—	—	—	—	—	0,0039	—

потребность в дальнейшем применении ГСО данного типа; количество экземпляров продлеваемого ГСО, находящихся у организации-разработчика или у потребителей ГСО, достаточно для их дальнейшего использования; значения метрологических характеристик ГСО в течение времени, включающего срок действия ГСО, который оговорен в свидетельстве, и вновь назначаемый срок действия, стабильны; в стандарты на продукцию и методы ее испытаний, а также в общетехнические и организационно-методические стандарты не внесены изменения, касающиеся точностных характеристик МВИ и СИ, в результате которых погрешность ГСО перестает отвечать предъявляемым метрологическим требованиям.

ТАБЛИЦА 4.14

СО ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ И АТТЕСТАЦИИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ПРИ АНАЛИЗЕ СТАЛЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ

Номер ГСО	Химический состав, %							
	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V	Co
ЛРГ1	—	24,22	13,89	—	—	—	—	—
ЛРГ2	—	—	34,36	—	—	3,13	—	—
ЛРГ3	2,26	—	21,47	—	3,65	—	—	—
ЛРГ4	1,32	—	—	1,21	1,36	—	—	—
ЛРГ5	—	—	24,95	—	—	1,76	—	—
ЛРГ6	6,73	18,42	5,85	—	0,105	0,185	0,50	—
ЛРГ7	15,08	14,51	2,98	0,161	—	0,316	0,113	—
ЛРГ8	—	—	—	13,45	0,447	—	4,27	0,60
ЛРГ9	—	—	—	17,49	—	—	—	1,49
ЛРГ10	—	—	—	6,42	5,35	—	—	5,11
ЛРГ11	—	2,72	0,572	—	—	—	2,33	9,86
ЛРГ12	—	10,09	9,20	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 4.15

СО ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ И АТТЕСТАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ПРИ АНАЛИЗЕ ЧУГУНОВ

Номер ГСО	Химический состав, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ti	V	Cu	S	P	As
ЧГ1	3,39	1,08	1,03	0,040	0,016	0,010	0,035	—	0,328	—
ЧГ2	3,46	—	0,099	0,055	0,058	0,050	0,075	0,084	0,405	—
ЧГ3	3,79	0,337	0,306	0,126	0,100	0,101	0,085	0,037	—	0,011
ЧГ4	4,55	0,170	1,40	—	—	—	—	0,010	0,020	—
ЧГ5	3,18	0,401	0,517	0,226	0,070	0,43	—	—	0,059	—
ЧГ6	—	—	2,57	—	—	—	—	—	1,59	0,073
ЧГ7	—	—	—	—	—	—	—	—	0,79	0,040
ЧГ8	—	3,64	1,59	—	—	—	—	0,013	0,049	—
ЛГ9	—	0,90	0,107	—	—	—	—	0,057	0,411	—
ЧГ10	—	2,77	0,95	—	—	—	—	0,0081	0,071	—
ЧГ11	—	1,63	0,286	—	—	—	—	0,033	0,203	

ТАБЛИЦА 4.16

СО ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ И АТТЕСТАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ПРИ АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Номер ГСО	Химический состав, %								
	Si	Mn	Mo	Ti	V	Al	Cu	Nb	Fe
НГ1	—	0,769	—	0,394	0,495	2,02	0,009	0,40	0,84
НГ2	—	1,86	—	2,17	0,161	0,20	0,145	—	—
НГ3	1,01	—	—	1,32	—	0,137	0,085	—	1,02
НГ4	0,151	0,305	0,100	0,98	—	0,52	0,045	0,62	—
НГ5	0,524	0,145	0,294	0,513	0,253	1,04	—	—	1,83
НГ6	0,247	—	2,17	—	1,00	—	—	1,50	—
НГ7	—	—	0,91	—	1,80	—	—	1,05	—

Проверку стабильности значений метрологических характеристик следует проводить по методике, согласованной с Главным центром СО и утвержденной руководителем организации-разработчика ГСО; экспериментальные этапы проверки могут быть возложены на одну из химико-аналитических лабораторий промышленных предприятий или научно-исследовательских организаций. Специальных исследований по проверке стабильности материала ГСО не требуется в тех случаях, когда речь идет о заведомо стабильных материалах, из которых изготовлены ГСО (стали, сплавы на никелевой основе), либо, если на стадии метрологической экспертизы документации по исследованию ГСО организация-разработчик представляла в Главный центр СО материалы, подтверждающие стабильность значений метрологических характеристик в течение времени, значительно превышающем первоначально назначенный срок действия продлеваемого типа ГСО. Проверка стабильности осуществляется до истечения срока действия ГСО. Контроль за своевременным продлением срока действия ГСО осуществляет Главный центр СО.

МВИ и СИ, применяемые при проверке стабильности значений метрологических характеристик, не должны уступать по показателям точности МВИ и СИ, использовавшимся при аттестации ГСО.

Спецификой выпуска ГСО в ИСО ЦНИИчермета является реализация разработанных образцов непосредственно после их утверждения (за исключением запаса на непредвиденные нужды), поэтому продление срока действия ГСО состава материалов черной металлургии проводится, как правило, на основании предложений предприятий (организаций), располагающих достаточным для дальнейшего применения количеством экземпляров ГСО после окончания срока его действия. К предложению должны прилагаться сведения об имеющемся количестве ГСО и периоде, в течение которого этого количества достаточно для работы аналитической лаборатории.

Для продления срока действия ГСО организация-разработчик должна представлять на рассмотрение в Главный центр СО: согласованную и утвержденную в установленном порядке методику проверки стабильности метрологических характеристик ГСО; основные экспериментальные результаты и данные их математико-статистической обработки; сведения о количестве экземпляров ГСО, имеющихся в наличии. Методика проверки ста-

ТАБЛИЦА 4.17

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО

Номер ГСО	Наименование	Химический						
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Al
Ф1	Ферросилиций	0,448	24,15	0,494	0,0036	0,044	0,368	0,75
Ф2	—»—	0,037	44,0	0,305	0,0032	0,030	0,238	0,81
Ф3	—»—	0,039	75,3	0,112	0,0033	0,023	0,111	0,90
Ф4	—»—	0,008	79,63	0,124	0,0035	0,029	—	0,028
Ф5	Маргаиец металлический	0,087	0,526	97,3	0,0148	0,038	—	—
Ф6	Ферромаргаиец	1,90	1,98	90,3	0,0031	0,330	—	—
Ф7	—»—	6,91	0,179	83,1	0,0066	0,419	—	—
Ф8	Хром метал.	0,027	0,193	—	0,019	0,0069	98,1	0,60
Ф9	Феррохром	0,005						
Ф10	Феррохром	0,021	—	—	—	—	—	—
Ф11	—»—	0,099	0,475	—	—	0,017	71,2	—
Ф12	—»—	0,312						
Ф13	—»—	1,01						
Ф14	—»—	7,88	0,110		0,040	0,0162	72,1	
Ф15	—»—	0,078	2,10		0,0022	0,036	68,1	
Ф16	Ферротитаи	0,055	6,38	0,65	0,024	0,055	0,118	8,44
Ф17	Ферромолибден	0,038	0,64		0,075	0,035		
Ф18	Ферровольфрам	0,084	0,35	0,158	0,071	0,042		
Ф19	Ферроваиадий	0,39	2,01	2,57	0,008	0,061		0,057
Ф20	Ферроииобий	0,061	1,77		0,0032	0,068		2,91
Ф21	Ферробор	0,028	0,73			0,012		1,55
Ф22	—»—	0,163	7,56		0,015	0,021		7,18
Ф23	Силикомаргаиец	1,40	18,12	73,0	0,021	0,481		
Ф24	Ферросиликохром	0,026	46,27		0,0026	0,026	30,69	0,85
Ф25	Силикокальций	0,150	50,5		0,0034	0,009		0,46
Ф26	—»—		60,3		0,029	0,022		1,49
Ф27	Ферросиликоцирконий	0,112	26,01			0,042		7,97

состав, %							
Cu	Ti	Ca	Fe	N	Mo	V	Прочие
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	0,112	0,70	—	—	—	—	
0,080	0,099	—	—	—	—	—	0,039 Ni; 0,0019 Zn
0,0044	—	—	2,21	—	—	—	—
—	—	—	5,43	—	—	—	—
—	—	—	9,09	—	—	—	
0,028	—	—	0,99	0,050	—	—	0,0004 As; 0,0035 Bi; 0,010 Sb; 0,0076 Zn; 0,0021 Pb; 0,0042 Sn; 0,0075 Co
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
				1,79			
1,45	33,04				0,114	0,210	0,023 Zr; 0,125 Zn; 0,023 Sn
0,50					59,3		0,0054 Zn; 0,015 Pb 0,0021 Sn; 0,062 W 0,0058 Sb; 0,0046 Bi 0,019 As
0,108					0,55		0,027 As; 0,038 Sn 0,0003 Pb; 74,3 W
0,068						44,3	0,0010 As
	0,060			0,157			55,7 Nb+Ta; 0,0006 Sn 0,0003 Pb; 0,0005 As
0,013							20,9 B; 0,0055 Zn
3,28							8,98 B
		18,9	28,00				
	0,153	29,7	6,03				
1,54	0,228						49,7 Zr

Номер ГСО	Наименование	Химический						
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Al
Ф28	Феррофосфор		1,11	1,20	0,019	16,1		
Ф29	Марганец мет. азотированный	0,133		86,7	0,033	0,055		
Ф30								
Ф31	Лигатура с РЗМ	0,033	39,4					8,34
Ф32	Феррованадий азотированный			3,50				
Ф33	Ферровольфрам	0,049	0,62	0,089	0,022	0,017		

ТАБЛИЦА 4.18

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО

Номер ГСО	Наименование	Химический				
		SiO_2	Fe_2O_5		$Fe_{общ}$	Al_2O_3
К1	Диnас	96,2	1,32	—	—	0,50
К2	Шамот	60,9	—	—	2,23	32,3
К3	Огнеупор муллитовый	33,7	1,14	—	—	62,7
К4	Доломит	1,05	0,71	—	—	0,51
К5	Хромомагнезит	0,93	0,561	—	—	0,46
К6	Магнезит	2,12	2,30	—	—	0,60
К7	Огнеупор цирконневый	0,5—1,5	1	—	—	—

бильности должна содержать план эксперимента, включающей указание о количестве материала ГСО, подлежащего проверке, о числе и периодичности измерений, МВИ и СИ, точности измерений и т. п., а также правила обработки результатов и оценки соответствия полученных значений метрологических характеристик значениям, указанным в свидетельстве на ГСО. Все отступления от согласованной методики должны быть оговорены и обоснованы организацией-разработчиком ГСО. В случае, когда материал ГСО заведомо стабилен, вместо ме-

состаа, %

Cu	Ti	Ca	Fe	N	Mo	V	Прочие
			2,15	5,43			
0,47		1,72	17,95				36,4 сумма РЗМ (в пересчете на окислы) 14,7 Ce 0,273 Mg
				6,15		37,05	
0,060					5,39		78,9 W; 0,0006 Sb; 0,0019 As; 0,0016 Sn

АНАЛИЗА ОГНЕУПОРОВ

состаа, %

CaO	MgO	MnO		P	TiO_2	Прочие
1,45	0,046	0,027	—	0,013	0,110	—
0,53	0,68	0,050	—	—	1,64	0,20 Na_2O 0,66 K_2O
0,48	0,31	—	—	—	—	0,307 Na_2O; 0,174 K_2O
31,0	20,2	0,047	—	—	—	
31,3	20,1	0,034	—	—	—	1,23 нерастворимый остаток
3,07	91,9	—	—	—	—	
4—7	—	—	—	—	—	90 ZrO_2+HfO_2

тодики и основных экспериментальных результатов организация-разработчик представляет в Главный центр СО обоснованное заключение о стабильности материала ГСО.

Материалы на продление срока действия ГСО, представленные в Главный центр СО, рассматриваются в течение не более одного месяца при отсутствии замечаний. При наличии замечаний этот срок исчисляется с момента получения ответа на замечания. При положительных результатах рассмотрения Главный центр СО

ТАБЛИЦА 4.19

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО

Номер ГСО	Наименование	Химический				
		SiO_2		FeO	$Fe_{общ}$	Al_2O_3
Ш1	Шлак доменный	38,2	—	0,45	—	8,65
Ш2	—»—	37,4	—	—	1,89	7,43
Ш3	—»—	29,2	—	—	—	—
Ш4	Шлак сталеплавильный	18,8	—	9,14	9,65	7,02
Ш5	Шлак конверторный	16,0	—	4,52	17,1	1,27
Ш9	Шлак ванадиевый	15,95	—	—	30,7	—
Ш11	Шлак марганцевый	—	—	—	—	—
Ш12	Полупродукт глиноземистый	0,83	—	—	0,41	75,8
Ш6	Флюс сварочный	38,8	—	1,30	—	3,06
Ш7	—»—	23,0	—	0,84	—	29,9
Ш8	Флюс электрошлаковый	2,03	—	—	0,21	26,4
Ш10	Известняк флюсовый	0,172	—	—	—	0,150

направляет в организацию-разработчик извещение с разрешением на продление срока действия ГСО и вносит в Государственный реестр СИ, прошедших государственные испытания, соответствующие изменения. Копия извещения Главного центра СО рассылается организацией-разработчиком заинтересованным предприятиям.

4.5. Порядок расчета потребности в ГСО для химического анализа

Основными направлениями использования ГСО для химического анализа являются проведение оперативного контроля точности результатов химического анализа и выпуск СОП. Годовую потребность в ГСО оперативного контроля точности определяют по уравнению

$$V_1 = \frac{\Sigma N \cdot n \cdot M}{1000\, N\,(1)}\,(1 + \alpha_к) \qquad (4.54)$$

где V_1 — потребность в ГСО для оперативного контроля результатов химических измерений в течение года, кг; ΣN — общее количество средних результатов, получаемых в лаборатории в течение года (объем аналитического контроля); $N(1)$ — количество средних результатов, по-

состав, %					
CaO	MgO	MnO	S	P	Прочие
39,3	9,41	0,22	0,69	—	—
44,2	2,71	0,94	1,97	—	—
34,1	11,4	0,36	0,65	—	8,56 TiO_2 0,13 V_2O_5
35,6	17,8	5,07	0,073	0,28	1,19 TiO_2
46,5	4,7	4,71	0,20	—	—
1,42	—	—	—	0,008	23,1 V_2O_5
—	—	—	—	0,014	48,0 Mn
19,2	2,46	—	—	—	0,55 Cr_2O_3
12,7	1,54	38,4	0,009	0,075	7,7 CaF_2
23,9	11,4	0,43	0,030	0,012	2,36 Na_2O+K_2O
51,6	—	—	0,030	0,015	0,048 C
55,5	0,44	—	0,0045	0,014	—

лучаемых одним лаборантом в течение смены (производительность аналитического контроля); n — число параллельных измерений, используемых для расчета одного среднего результата (при выполнении измерений по стандартизованным методикам $n=3$, а по аттестованным $n=2$); M — масса аналитической навески, г; $\alpha_к$ — плановый уровень повторного контроля.

Средняя масса анализируемой навески при выполнении химического анализа материалов черной металлургии равна 0,5 г, значение $\alpha_к$ для стандартизованных и аттестованных МВИ — 0,15.

Производительность химико-аналитического контроля определяется такими факторами, как специфические особенности контролируемых материалов, оптимальность используемой МВИ, квалификация лаборантов, уровень организации работы в аналитической лаборатории и т. д. Для сводных расчетов потребности в ГСО в зависимости от вида аналитического контроля принимают значения $N(1)$, показанные ниже. Здесь же приведены средние значения V_1' потребности в ГСО для оперативного контроля результатов анализа по аттестованным МВИ при объеме аналитического контроля, равном 1 млн. средних результатов в год.

ТАБЛИЦА 4.20

СО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО

Номер ГСО	Химический								
	$Fe_{общ}$	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	S	иераст. остаток
P1	66,3	26,1	6,76	0,17	0,38	0,28	0,015	0,030	—
P2	53,7	0,70	21,72	—	—	—	0,018	0,0088	22,0
P3	58,6	2,42	3,74	4,47	2,50	2,54	0,0026	0,0050	—
P4	60,4	25,2	6,14	2,95	1,53	2,57	0,064	0,338	—
P5	53,4	13,12	9,03	10,49	0,87	1,69	0,044	0,025	—
P6	50,1	—	—	0,33	0,36	4,68	0,720	—	—
P7	43,2	0,78	14,58	1,48	0,76	4,53	1,09	0,147	—
P8	38,2	—	17,23	3,17	2,53	6,37	0,117	0,021	—
P9	33,14	40,85	1,79	2,59	11,01	0,463	0,0051	0,170	—
P10	87,6	4,1	7,99	—	—	—	0,015	0,0052	—
P11	86,3	10,2	7,27	—	—	0,33	0,013	0,0021	—
P15	63,9	27,08	2,60	0,92	—	—	—	—	—
P19	51,8	6,75	14,85	3,16	0,96	1,33	0,030	0,281	—
P22	67,3	—	3,34	0,145	0,25	0,253	0,0087	—	—
P12	1,60	—	15,3	1,94	1,17	1,87	0,208	0,028	
P13	—	—	2,0(	—	—	—	0,197	0,070	—
P14	9,22	10,4	7,71	0,063	21,6	7,28	—	0,035	—

ТАБЛИЦА 4.21

СО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА И КИСЛОРОДА В СТАЛЯХ И ЧУГУНАХ

Номер ГСО	Химический состав, %		Номер ГСО	Химический состав, %	
	[O]	[N]		[O]	[N]
СГ1	0,0030	0,0050	СГ6	0,0053	0,0032
СГ2	0,0139	0,0345	СГ8	0,0014	0,0060
СГ3	0,0138	0,0048	СГ9	0,0031	0,0510
СГ4	0,0033	0,0091	СОП	0,087	0,0036
СГ5	0,0049	0,0056	2662—84		

Примечание. СОП 2662—84 аттестован путем межлабораторного эксперимента; разрешено применение на предприятиях.

состав, %

MnO	TiO_2	V_2O_5	Co	Cu	K_2O	Na_2O	ппп	Прочие
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,219	2,50	0,558	0,021	—	—	—	—	—
0,60	—	—	—	0,058	0,082	0,17	—	—
0,035	—	—	—	—	—	—	—	—
0,228	—	—	—	—	0,075	0,030	11,3	—
1,94	0,18	0,117	—	—	0,28	0,127	—	0,105 As
0,51	—	—	—	—	—	—	—	2,29 Cr_2O_3 0,75 NiO
—	—	—	—	—	—	—	—	10,6 карбонатный углерод
—	—	—	—	—	—	—	—	82,8 Fe мет 1,25 C
—	—	—	—	—	—	—	—	73,2 Fe мет 1,16 C
—	—	0,56	—	—	—	—	—	—
1,26	—	—	—	—	—	—	—	0,019 As
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,53 BaO, 43,4 Mnобщ 53,0 MnO_2
—	—	—	—	—	—	—	—	58,8 MnO_2, 90,4 MnO_2
—	—	—	—	—	—	—	—	47,9 Cr_2O_3

Вид аналитического контроля	N (1)	V_1', кг
Контроль состава железорудного сырья	23	50
Контроль чугунов, углеродистых и низколегированных сталей	42	30
Контроль состава высоколегированных сталей и сплавов на никелевой основе	31	40
Контроль состава ферросплавов и лигатур	19	60
Контроль состава огнеупоров	14	80

Годовую потребность в ГСО для выпуска СОП определяют по уравнению

$$V_{(\text{соп})} = \frac{K_{\text{соп}} L_{\text{соп}} n M}{1000} (1 + \alpha_к), \qquad (4.55)$$

где $V_{\text{соп}}$ — потребность в ГСО для выпуска СОП в течение года, кг; $K_{\text{соп}}$ — количество выпускаемых в течение года СОП; $L_{\text{соп}}$ — среднее количество атте-

стуемых характеристик в одном СОП; n — количество единичных воспроизведений аттестованной характеристики ГСО, используемых для передачи измерительной информации одной аттестуемой характеристики СОП (как правило, $n=20$).

Для сводных расчетов принимают, что потребность в ГСО для выпуска одного СОП с пятью аттестуемыми характеристиками составляет 60 г.

Расчет потребности в СО для контроля стабильности выходных сигналов СИ для спектрального анализа приведен в главе 5.

4.6. Порядок оформления заказа на получение ГСО химического состава материалов черной металлургии

Выпуск ГСО химического состава материалов черной металлургии проводится в соответствии с государственными и отраслевыми планами стандартизации. Для своевременного оформления заказа на ГСО всем организациям, включенным в отраслевой реестр потребителей СО, ИСО ЦНИИчермета ежегодно направляет проекты номенклатурных планов выпуска, содержащие следующие сведения: перечень ГСО, планируемых к выпуску; перечень и ориентировочные содержания аттестуемых компонентов в каждом типе ГСО; вид количественного анализа (химический, спектральный и т. д.), для которого предназначен ГСО; лимитная цена экземпляра ГСО.

Поскольку между повторными выпусками каждого типа ГСО проходит не менее пяти лет, все организации, заинтересованные в получении выпускаемых ГСО, обязаны по форме и в сроки, которые установлены ИСО ЦНИИчермета, сообщить пятилетнюю потребность в каждом типе ГСО в виде официальной заявки, подписанной директором и главным бухгалтером организации и заверенной печатью. ИСО ЦНИИчермета информирует каждую организацию о количестве запланированных ей ГСО не позднее чем за три месяца до их выпуска. В случае повышенной по сравнению с соответствующей объему аналитических работ потребности в ГСО ИСО ЦНИИчермета запрашивает у предприятия обоснование (расчет) заявки.

Все предложения о расширении номенклатуры ГСО принимаются к рассмотрению, как правило, только от предприятий Минчермета СССР, выпускающих продукцию, контроль состава которой не обеспечивается дейст-

вующей номенклатурой. Решение о принятии предложения (или мотивированный отказ) высылается предприятию в трехмесячный срок с момента поступления предложения в ИСО ЦНИИчермета (в случае необходимости от предприятия запрашивается информация, требуемая для обоснования поступившего предложения).

Если потребность в ГСО возникает в организации, не внесенной в отраслевой реестр потребителей СО, то организация заполняет первичную заявку на ГСО по установленной форме. Решение о включении организации в отраслевой реестр потребителей СО (или мотивированный отказ), а также перечень ГСО, которые могут быть выделены организации в текущем году, высылаются организации в двухмесячный срок с момента поступления в ИСО ЦНИИчермета первичной заявки.

5 ПОРЯДОК И МЕТОДИКИ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЙ

Ниже излагаются порядок разработки и содержание методик аттестации стандартных образцов предприятий (СОП), применяемых в целях обеспечения единства и требуемой точности измерений химического состава, которые выполняют для контроля технологических процессов и продукции черной металлургии. При разработке СОП во всех случаях допускается использование методических схем, принятых для разработки ГСО.

5.1. Метрологические функции СОП

СОП химического состава представляют собой СИ, разрабатываемые непосредственно на предприятиях (организациях) для метрологического обеспечения измерений химического состава; СОП применяются: для градуировки СИ (как прошедших государственные испытания, так и нестандартизованных); для контроля точности результатов измерений, выполняемых в соответствии с требованиями аттестатов на МВИ, стандартов предприятий, технологических инструкций или других аналогичных документов.

В отдельных случаях при разрешении ИСО ЦНИИчермета СОП применяют для контроля точности резуль-

татов измерений, выполняемых в соответствии с требованиями отраслевых стандартов, а также других отраслевых нормативно-технических документов на МВИ химического состава. По разрешению ИСО ЦНИИчермета СОП, разработанные одним предприятием (организацией), могут применять другие предприятия (организации) отрасли.

В рамках отраслевой системы СО для химических методик анализа материалов черной металлургии, где каждая методика предназначена для определения концентрации одного компонента, в большинстве случаев удается учесть взаимное влияние различных компонентов на результаты анализа, поэтому СОП для химического анализа, как правило, выпускают лишь в тех случаях, когда их применение метрологически обосновано и экономически целесообразно для уменьшения расхода ГСО; если продукция, состав которой необходимо контролировать, производится впервые и отсутствуют условия для выпуска ГСО; если стабильность химического состава материала недостаточна для выпуска СО более высокой категории.

При использовании многоканальных измерительных установок, основанных на физических или физико-химических принципах измерений химического состава, когда одновременно измеряются концентрации ряда компонентов, в рамках ГСО не всегда возможно учесть многообразие взаимных влияний различных компонентов и других влияющих факторов на результаты анализа. Непосредственное применение ГСО для установления градуировочных характеристик СИ и для контроля точности результатов измерений в рабочих условиях в этом случае невозможно и метрологически обоснованным оказывается только применение СОП, аттестованных на промышленных предприятиях применительно к конкретно используемой методике и особенностям контролируемых объектов.

Срок действия СОП устанавливается при аттестации и не должен превышать 5 лет.

5.2. Стадии разработки СОП

Планирование разработки СОП предприятием (организацией) осуществляется в соответствии с действующим порядком планирования работ по метрологическому обеспечению. Установлены следующие стадии разработ-

ки СОП: составление технического задания на разработку СОП (или комплекта СОП), метрологическая экспертиза технического задания, его согласование и утверждение; выполнение научно-исследовательских и экспериментальных работ по разработке и изготовлению СОП; аттестация СОП, включающая его исследование с целью установления метрологических характеристик, метрологическую экспертизу документации по разработке, изготовлению и исследованию СОП; утверждение и регистрация СОП.

Техническое задание на разработку СОП (или комплекта СОП) оформляется в соответствии с ГОСТ 8.315—78 и должно состоять из следующих разделов: наименование, область применения и назначение; основание для разработки; технические требования; стадии разработки. Разработку технического задания, его метрологическую экспертизу, согласование и утверждение проводит предприятие (организация) — разработчик СОП.

5.3. Порядок изготовления материала СОП и исследования его однородности

Технология изготовления материала СОП должна обеспечивать однородность его химического состава (при необходимости и физических характеристик), стабильность значений аттестуемых характеристик в течение срока действия, соответствие других характеристик (степени измельчения, конфигурации и др.) требованиям МВИ химического состава. Количество исходного материала для приготовления СОП должно обеспечивать возможность применения СОП для нужд предприятия (организации) сроком не менее 5 лет. Допускается приготовление материала в количестве, меньшем указанного, в тех случаях, если: технология приготовления СОП не позволяет получить требуемое количество однородного материала; стабильность химического состава материала не может быть гарантирована в течение 5 лет; СОП предназначены для использования при контроле химического состава продукции, выпускаемой предприятием (организацией) в разовом порядке. Для приготовления материала СОП рекомендуется использовать технологические схемы, аналогичные применяемым при выпуске ГСО.

Основные этапы исследования однородности материа-

ла: отбор проб для исследования; выбор контролируемых компонентов; измерение концентрации контролируемых компонентов или физических величин, функционально связанных с концентрацией; математическая обработка и анализ экспериментальных данных. В качестве контролируемого выбирают один из аттестуемых компонентов, характеризующийся максимальной изменчивостью концентрации в объеме материала. При отсутствии экспериментальных данных по изменчивости концентрации контролируемого компонента в материале СОП (или аналогичных данных по ГСО) однородность исследуют по нескольким или всем аттестуемым компонентам. Для измерения концентрации контролируемого компонента рекомендуется использовать методику количественного анализа, в которой предусматривается применение разрабатываемого СОП.

Допускается выпуск СОП для химического анализа чугунов, сталей и сплавов на никелевой основе без исследования однородности материала, если при его приготовлении применялась технология, принятая для выпуска ГСО.

5.4. Методика исследования однородности дисперсного материала СОП

При разработке СОП от готового материала случайным образом отбирают 20 проб, в каждой из которых измеряют концентрацию контролируемого компонента. Измерения выполняют сериями по пять проб в каждой в возможно одинаковых условиях (один исполнитель,

ТАБЛИЦА 5.1

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ОДНОРОДНОСТИ ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА СОП

Номер измерения i	Номер серии, q			
	1	2	3	4
1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
R_q	R_1	R_2	R_3	R_4
$\overline{R}$	$\overline{R}$			

один прибор, одна смена и т. д.). Результаты исследования однородности дисперсных СОП представляют в форме, показанной в табл. 5.1, где:

C_{iq} — результат i-того измерения ($i=\overline{1,5}$) в q-той серии ($q=\overline{1,4}$); R_q — размах результатов пяти измерений в q-той серии:

$$R_q = (C_{max} - C_{min})_q ; \tag{5.1}$$

C_{max} и C_{min} — соответственно наибольший и наименьший результаты в серии измерений; $\overline{R}$ — средний размах результатов пяти измерений в сериях:

$$\overline{R} = \frac{1}{4} \sum_{q=1}^{4} R_q . \tag{5.2}$$

Дисперсный материал СОП считают достаточно однородным, если

$$R_q \leqslant 1{,}2\, d_3 (q = \overline{1.4}), \tag{5.3}$$

$$\overline{R} \leqslant 0{,}7\, d_3. \tag{5.4}$$

По согласованию с ИСО ЦНИИчермета допускается применение других способов исследования однородности.

5.5. Пример исследования однородности дисперсного материала СОП

Исследовали однородность распределения фосфора в материале СОП, предназначенного для контроля точности результатов химического анализа литейного чугуна. От готового материала было отобрано 20 проб. Учитывая назначение СОП, измерение концентрации фосфора при исследовании однородности выполняли по ГОСТ 22536.3—77 (раздел 3). Для каждой пробы провели одно измерение концентрации фосфора. Измерения выполняли сериями по пять проб в каждой (всего четыре серии измерений). Результаты исследования однородности приведены в табл. 5.2.

Допускаемые расхождения d_3 между результатами трех параллельных измерений по ГОСТ 22536.3—77 для содержания фосфора от 0,10 до 0,25% равны 0,010%.

Как следует из приведенных в табл. 5.2 данных, все значения $R_q < 1{,}2\ d_3 = 0{,}012\%$ и $\overline{R} < 0{,}7\ d_3 = 0{,}007\%$, т. е. материал СОП достаточно однороден и может быть передан на аттестационный анализ.

ТАБЛИЦА 5.2

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОРОДНОСТИ МАТЕРИАЛА СОП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЧУГУНА ЛИТЕЙНОГО

Номер измерения i	Номер серии q			
	1	2	3	4
1	0,145	0,150	0,149	0,150
2	0,152	0,147	0,151	0,148
3	0,146	0,143	0,149	0,145
4	0,151	0,148	0,147	0,147
5	0,148	0,152	0,148	0,151
R_q	0,007	0,009	0,004	0,006
$\overline{R}$	0,006			

5.6. Методика исследования однородности монолитного материала СОП

Исследование однородности проводят для всех экземпляров СОП. Для каждого экземпляра выполняют k серий измерений концентрации (C) компонента или аналитического сигнала (X) средства измерений; в каждой серии выполняют p пар параллельных измерений. Порядок выполнения пар параллельных измерений для совокупности экземпляров СОП в каждой серии рандомизируют. Измерения выполняют в возможно одинаковых условиях (один исполнитель, одна установка и т. д.).

Значения k и p в зависимости от числа экземпляров СОП B приведены ниже:

B	$1 \div 5$	$6 \div 8$	$9 \div 12$	$13 \div 16$	$17 \div 25$	$25 \div 50$
k	3	3	2	3	2	1
p	1	2	2	1	1	1

Исходные данные и результаты предварительных вычислений по каждой серии измерений представляют по форме, показанной в табл. 5.3, где приняты следующие обозначеия:

C_{ijvq} — результат i-того $(i=\overline{1,2})$ параллельного измерения в v-той паре $(v=\overline{1, p})$ q-той серии $(q=\overline{1, k})$ для j-того экземпляра СОП $(j=\overline{1, B})$;

R_{jvq} — размах результатов параллельных измерений для j-того экземпляра в v-той паре q-той серии: $R_{jvq}=(C_{max}-C_{min})\ jvq$ (при $p=1$ $R_{ivq}=R_{jq}$ — размах результатов параллельных измерений для j-того экземпляра в q-той серии);

ТАБЛИЦА 5.3

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ И РЕЗУЛЬТАТОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПО КАЖДОЙ СЕРИИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОДНОРОДНОСТИ МОНОЛИТНОГО СОП (ЧИСЛО ЭКЗЕМПЛЯРОВ $B=1\div50$)

Номер экземпляра, j ($j=\overline{1,B}$)	Номер серии измерений, $q(q=\overline{1,k})$											
	1	...	q								...	k
	...	...	Номер пары измерений, $1,p$								...	...
	...	...	1				P				...	...
	...	...	Номер измерений, i		R_{jq1}	C_{jq1}	Номер измерения		R_{jqp}	C_{jqp}	...	...
			1	2			1	2				
1	...	...	C_{1q11}	C_{1q12}	R_{1q1}	C_{1q1}	C_{1qp1}	C_{1qp1}	R_{1qp}	C_{1qp}	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
j	...	...	C_{jq11}	C_{jq12}	R_{jq1}	C_{jq1}	C_{jqp1}	C_{jqp2}	R_{jqp}	C_{jqp}	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
B	...	...	C_{Bq11}	C_{Bq12}	R_{Bq1}	C_{Bq1}	C_{Bqp1}	C_{Bqp2}	R_{Bqp}	C_{Bqp}	...	...

$\overline{C}_{jvq}$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений для j-того экземпляра в v-той паре q-той серии (при $p=1$ $\overline{C}_{jvq}=\overline{C}_{jq}$ — среднему арифметическому значению результатов измерений j-того экземпляра в q-той серии).

Обработка и оценка данных выполняется в зависимости от числа экземпляров СОП в следующем порядке:

а) При числе экземпляров $B=1\div5$ вычисляют:

усредненное значение размаха $\overline{R}_j$ результатов параллельных измерений по каждому СО

$$\overline{R}_j=\frac{1}{3}\sum_{q=1}^{3}R_{jq} \tag{5.5}$$

размах средних значений $\overline{C}_{jq}$ по всем экземплярам СОП в q-той серии $R_{\overline{C},\,q}$

$$R_{\overline{C},\,q}=\left(\overline{C}_{\max}-\overline{C}_{\min}\right)_q \tag{5.6}$$

и среднее значение $\overline{R}_{\overline{C}}$

$$\overline{R}_{\overline{C}}=\frac{1}{3}\sum_{q=1}^{3}R_{\overline{C},\,q}. \tag{5.7}$$

Значения $\overline{R}_j$ и $\overline{R}_{\overline{C}}$ записывается в табл. 5.3

Монолитный СОП считается достаточно однородным, если:

$$\overline{R}_j \leqslant 0{,}4\, d_3 \left(j = \overline{1, B}\right), \tag{5.8}$$

$$\overline{R}_{\overline{C}} \leqslant k_3\, d_3. \tag{5.9}$$

Значение постоянной k_3 в зависимости от числа экземпляров СОП B приведены ниже:

B	1	2	3	4	5
κ_3	0,7	0,8	1,0	1,1	1,2

б) При числе экземпляров $B = 6 \div 10$ вычисляют значение $\overline{R}_j$ по формуле

$$\overline{R}_j = \frac{1}{\text{кр}} \sum_{q=1}^{k} \sum_{\nu=1}^{p} R_{j\,\nu\,q}; \tag{5.10}$$

среднее арифметическое значение всех измерений по каждому экземпляру СОП $\overline{C}_j$

$$\overline{C}_j = \frac{1}{\text{кр}} \sum_{q=1}^{k} \sum_{\nu=1}^{p} \overline{C}_{j\,\nu\,q}; \tag{5.11}$$

размах средних значений $R_{\overline{C}j}$ по всем экземплярам СОП

$$R_{\overline{C}\,j} = \overline{C}_{\max} - \overline{C}_{\min}. \tag{5.12}$$

Монолитный СОП считается достаточно однородным, если:

$$\overline{R}_j \leqslant 0{,}4\, d_3 \left(j = \overline{1, B}\right), \tag{5.13}$$

$$R_{\overline{C}j} \leqslant k_4\, d_3 \tag{5.14}$$

Значение k_4 в зависимости от числа экземпляров СОП приведены ниже:

B	6	7	8	9	10
κ_4	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3

в) При числе экземпляров $B = 11 \div 25$ для каждого экземпляра СОП вычисляют значения $\overline{R}_j$, $\overline{C}_j$ и $\Delta\overline{C}_j$

$$\Delta\overline{C}_j = /\overline{C}_j - \overline{\overline{C}}/, \tag{5.15}$$

где $\overline{\overline{C}} = \frac{1}{B} \sum_{j=1}^{B} \overline{C}_j$.

По результатам измерений всех экземпляров СОП определяют:
суммы квадратов

$$SS_{\text{полн}} = \sum_{j=1}^{B}\sum_{q=1}^{k}\sum_{\nu=1}^{p}(\overline{C}_{j\,\nu\,q})^2 - Z, \tag{5.16}$$

$$S\,S_L = \frac{\sum_{q=1}^{k}\left(\sum_{j=1}^{B}\sum_{\nu=1}^{p}\overline{C}_{j\nu\,q}\right)^2}{B_p} - Z; \tag{5.17}$$

$$S\,S_{\text{М}} = \frac{\sum_{j=1}^{B}\left(\sum_{q=1}^{k}\sum_{\nu=1}^{p}\overline{C}_{j\,\nu\,q}\right)^2}{\text{кр}} - Z; \tag{5.18}$$

$$\text{где } Z = \frac{\left(\sum_{j=1}^{B}\sum_{q=1}^{k}\sum_{\nu=1}^{p}\overline{C}_{j\,\nu\,q}\right)^2}{B_{\text{кр}}} \tag{5.19}$$

и $S\,S_B = S\,S_{\text{полн}} - S\,S_{\text{М}} - S\,S_L$;

$$S_{\text{М}}^2 = \frac{S\,S_{\text{М}}}{B-1}; \tag{5.20}$$

$$S_B^2 = \frac{S\,S_B}{B\,(\text{кр}-1)-(k-1)}, \tag{5.21}$$

Материал СОП считается достаточно однородным, если

$$\overline{R}_j \leqslant 0{,}4\,d_3\,(i=\overline{1,\ B}); \tag{5.22}$$

$$\Delta\overline{C}_j \leqslant \text{K}_5\,d_3\,(i=\overline{1,B}), \tag{5.23}$$

где $K_5=0{,}5$ при $B=11\div16$ и $K_5=0{,}6$ при $B=17\div25$;

$$\sqrt{S_B^2} \leqslant 0{,}45\,d_3; \tag{5.24}$$

$$\sqrt{S_{\text{М}}^2} \leqslant 0{,}6\,d_3. \tag{5.25}$$

г) При числе экземпляров $B=26\div50$ для каждого экземпляра СОП вычисляют $\overline{C}_j$, $\Delta\overline{C}_j$; размах результатов параллельных измерений R_j и усредненное (по всем экземплярам СОП) значение $\overline{R}$

$$\overline{R} = \frac{1}{B}\sum_{j=1}^{B}R_j\,. \tag{5.26}$$

По результатам измерений всех экземпляров СОП вычисляют

$$S_M^2 = \frac{1}{B-1}\left[\sum_{j=1}^{B}\overline{C}_j^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^{B}\overline{C}_j\right)^2}{B}\right]. \qquad (5.27)$$

Материал СОП считается достаточно однородным, если

$$R_j \leqslant 0{,}84\, d_3 \,(j = \overline{1,\ B}); \qquad (5.28)$$

$$\Delta\overline{C}_j \leqslant 0{,}9\, d_3 \,(j = \overline{1,\ B}); \qquad (5.29)$$

$$\overline{R} \leqslant 0{,}35\, d_3; \qquad (5.30)$$

$$\sqrt{\overline{S_M^2}} \leqslant 0{,}4\, d_3 \qquad (5.31)$$

Результаты вычислений при $B = 6 \div 50$ записываются в форме, показанной в табл. 5.4.

ТАБЛИЦА 5.4

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПО ДАННЫМ ВСЕХ СЕРИЙ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОДНОРОДНОСТИ МОНОЛИТНОГО МАТЕРИАЛА СОП (ЧИСЛО ЭКЗЕМПЛЯРОВ $B = 6 \div 50$)

Номер экземпляра j	$\overline{R}_j$[1]	$\overline{C}_j$	$\Delta\overline{C}_j$
1	$\overline{R}_1$	$\overline{C}_1$	$\Delta\overline{C}_1$
...	...	...	...
j	$\overline{R}_i$	$\overline{C}_j$	$\Delta\overline{C}_j$
...	...	...	...
B	$\overline{R}_B$	$\overline{C}_B$	$\Delta\overline{C}_B$
Среднее	$\overline{\overline{R}}$[2]	$\overline{\overline{C}}$	—

[1] При $B = 26 \div 50$ вместо $\overline{R}_j$ записывается R_j.

[2] Только для $B = 26 \div 50$.

5.7. Примеры исследования однородности монолитного материала СОП

Пример 1. Исследована однородность распределения фосфора в монолитном материале СОП, предназначенного для контроля точности результатов спектрального анализа легированных сталей. Материал СОП приготовлен в количестве пяти экземпляров. Учитывая назначение СОП, измерения проводили на квантометре

$4RL$ — 31000. Для каждого экземпляра СОП выполняли по три серии измерений аналитического сигнала измерительной установки (в каждой серии два параллельных измерения). Порядок съемки экземпляров в пределах серии рандомизировали с использованием таблицы случайных чисел. Результаты исследования однородности приведены в табл. 5.5.

ТАБЛИЦА 5.5

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОРОДНОСТИ МОНОЛИТНОГО МАТЕРИАЛА СОП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Номер экземпляра, j	Номер серии, 1				2				3				R_j
	X_{j11}	X_{j12}	R_{j1}	$\overline{X}_{j1}$	$\overline{X}_{j22}$	$\overline{X}_{j2}$	R_{j2}	$\overline{X}_{j2}$	$\overline{X}_{j31}$	$\overline{X}_{j32}$	R_{j3}	$\overline{X}_{j3}$	
1	1337	1326	11	1332	1289	1285	4	1287	1311	1280	31	1296	15
2	1337	1314	23	1326	1286	1290	4	1288	1346	1367	21	1357	16
3	1297	1358	61	1328	1329	1321	5	1325	1340	1347	7	1344	24
4	1349	1297	52	1323	1293	1317	24	1305	1333	1349	16	1341	30
5	1301	1334	33	1317	1278	1293	15	1286	1363	1362	1	1362	16
$R_{\overline{X},q}$	—	—	—	15	—	—	—	39	—	—	—	66	—

$\overline{R}_{\overline{X}} = 40$

По результатам предварительного анализа содержание фосфора в СОП равно 0,01%. Допускаемые расхождения d_3 между результатами трех параллельных измерений по аттестату на методику выполнения измерений для содержания фосфора от 0,010 до 0,025% равны 0,004% или в показаниях регистрирующего прибора квантометра $d_{3,X}=200$. Как следует из приведенных в табл. 5.5 данных, все $R_j<0{,}4\,d_{3,X}=80$ и $\overline{R}_{\overline{X}}<1{,}2\,d_{3,X}=240$, т. е. материал СОП достаточно однороден и может быть передан на аттестационный анализ.

Пример 2. Исследована однородность распределения серы в монолитном материале СОП, предназначенного для контроля точности результатов спектрального анализа углеродистой стали. Материал СОП приготовлен в количестве $B=23$ экземпляров. Учитывая назначение СОП, измерения проводили на квантометре ARL—31000. Для каждого экземпляра СОП выполняли $k=2$ серии измерений аналитического сигнала X_j измерительной установки (в каждой серии по $p=1$ паре параллельных

измерений). Порядок съемки экземпляров в пределах серии рандомизировали с использованием таблицы случайных чисел. Исходные данные и результаты вычислений приведены в табл. 5.6 и 5.7.

ТАБЛИЦА 5.6

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПО КАЖДОЙ СЕРИИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В МАТЕРИАЛЕ СОП ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Номер экземпляра,	Номер серии измерений, q							
	1				2			
	Номер измерения		R_{j1}	$\bar{X}_{j1}$	Номер измерения		R_{j2}	$\bar{X}_{j2}$
	1	2			1	2		
1	1419	1437	18	1428	1368	1340	28	1354
2	1373	1374	1	1374	1345	1371	26	1358
3	1372	1350	22	1361	1378	1374	6	1376
4	1392	1400	8	1396	1346	1306	40	1326
5	1432	1448	16	1440	1452	1460	8	1456
6	1410	1404	6	1407	1393	1387	6	1390
7	1352	1336	16	1344	1351	1359	8	1355
8	1266	1230	36	1248	1250	1300	50	1275
9	1375	1355	20	1365	1336	1346	10	1341
10	1320	1490	170	1405	1353	1407	54	1380
11	1395	1377	18	1386	1352	1355	3	1354
12	1391	1399	8	1395	1331	1337	6	1334
13	1375	1355	20	1365	1372	1376	4	1374
14	1392	1346	46	1369	1385	1354	31	1370
15	1411	1412	1	1412	1365	1347	18	1356
16	1394	1378	16	1386	1349	1335	14	1342
17	1423	1427	4	1425	1348	1366	18	1357
18	1394	1414	20	1404	1351	1375	24	1363
19	1410	1364	46	1387	1384	1363	21	1374
20	1388	1408	20	1398	1350	1368	18	1359
21	1393	1426	33	1410	1333	1361	28	1347
22	1409	1437	28	1423	1354	1345	9	1350
23	1375	1409	34	1392	1328	1352	24	1340

По результатам предварительного анализа, выполненного на квантомере $ARL = 31000$, содержание серы в СОП равно 0,022%. Допускаемые расхождения d_3 между результатами трех параллельных измерений содержания серы от 0,010 до 0,025% в соответствии с ГОСТ 18895—81 равны 0,004% или в показаниях регистрирующего прибора квантометра $d_{3,x} = 150$.

Как следует из приведенных в табл. 5.7 данных, для экземпляра с номером 10 усредненное значение размаха

ТАБЛИЦА 5.7

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПО ДАННЫМ ВСЕХ СЕРИЙ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В МАТЕРИАЛЕ СОП—18 ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Номер экземпляра, j	$\overline{R}_j$	$\overline{X}_j$	$\Delta\overline{X}_j$	$\Delta\overline{X}_j^{(1)}$
1	23	1391	18	14
2	14	1366	7	11
3	14	1369	4	8
4	24	1361	12	16
5	12	1448	75	71
6	6	1399	26	22
7	12	1350	23	27
8	43	1262	111	—
9	15	1353	20	24
10	112	1393	20	—
11	11	1370	3	7
12	7	1365	8	12
13	12	1370	3	7
14	39	1370	3	7
15	10	1384	11	7
16	15	1364	9	13
17	11	1391	18	14
18	22	1384	11	7
19	34	1381	8	4
20	19	1379	6	2
21	31	1379	6	2
22	19	1387	14	10
23	29	1366	7	11
Среднее	—	1373	—	—
$\overline{\overline{X}}^{(1)} = 1377$				

$\overline{R}_j = 112$ превышает допускаемое значение $0{,}4\,d_{3,X} = 60$, а отклонение $\overline{X}_j$ для 8-го экземпляра от общего среднего превышают $C_3 d_{3,X} = 0{,}6\ d_{3,X} = 90$. Указанные экземпляры были исключены из материала СОП.

По данным измерений 21 оставшегося экземпляра были вновь вычислены $\overline{\overline{X}}^{(1)}$ и $\Delta\overline{X}_j^{(1)}$. Все значения $\overline{R}_j$ и $\Delta\overline{X}_j$ не превышают допускаемые значения, поэтому вычисления были продолжены.

Суммы квадратов равны:

$$SS_{\text{полн}} = \sum_{j=1}^{21}\sum_{q=1}^{2}(\overline{X}_{jq})^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^{21}\sum_{q=1}^{2}\overline{X}_{jq}\right)^2}{21\cdot 2} =$$

$$= 244431 - \frac{8684809}{42} = 37650;$$

$$SS_L = \frac{\sum_{q=1}^{21}\left(\sum_{j=1}^{2}\bar{X}_{jq}\right)^2}{21} - 206781 = \frac{4592329}{21} - 206781 =$$

$$= 11901;$$

$$SS_M = \frac{\sum_{j=1}^{21}\left(\sum_{q=1}^{2}\bar{X}_{jq}\right)^2}{2} - 206781 = \frac{447123}{2} - 206781 =$$

$$= 16781;$$

$$SS_B = SS_{\text{полн}} - SS_M - SS_L = 8968.$$

Дисперсии равны

$$S_M^2 = \frac{SS_M}{21-1} = 839;$$

$$SS_B^2 = \frac{SS_B}{21\,(21-1)-(2-1)} = 448.$$

Значения

$$\sqrt{S_M^2} \approx 29 < 0{,}6\,d_{3,\,X} = 90;$$

$$\sqrt{S_B^2} \approx 21 < 0{,}45\,d_{3,\,X} = 67,$$

т. е. материал СОП достаточно однороден и может быть передан на аттестационный анализ.

5.8. Порядок установления значений аттестуемых характеристик СОП

Значение аттестуемых характеристик СОП устанавливают на основе передачи размера величин, характеризующих содержание компонентов, от соответствующих типов ГСО для химических методов анализа. Аттестацию проводят при выполнении следующих условий: ГСО и СОП относятся к одному и тому же виду материала; наличие прочих компонентов, их концентрация, а также поведение материала в процессе анализа (например, растворимость) не препятствуют использованию одной и той же методики выполнения измерений химического состава ГСО и СОП; концентрация $C_{\text{СОП}}$ компонента в СОП и значение соответствующей аттестованной характеристики C° ГСО отличаются не более чем в два раза ($C_{\text{СОП}}$ оценивается по результатам предва-

рительного анализа СОП). Допускается получать близкие количества компонента путем использования разных по величине навесок ГСО и СОП, если значение аттестованной характеристики ГСО и содержание компонента в СОП отличаются не более чем в три раза.

Основные этапы установления значений аттестуемых характеристик СОП: отбор проб; выбор методики анализа; выполнение анализа; обработка результатов эксперимента. Для определения значения аттестуемых характеристик СОП используют стандартизованные или аттестованные методики химического анализа. Погрешность установления аттестуемой характеристики СОП не должна превышать 0,4 допускаемых расхождений результатов трех параллельных измерений, регламентируемых соответствующим стандартом или аттестатом на методику выполнения измерений. По разрешению ИСО ЦНИИчермета допускается установление состава СОП спектральными методами.

5.9. Методика установления значений аттестуемых характеристик СОП

От материала СОП, признанного по результатам исследования достаточно однородным, отбирают 20 проб. Значения аттестуемых характеристик СОП устанавливают два квалифицированных сотрудника с использованием шифрованных навесок материала СОП и ГСО. При установлении химического состава параллельно с анализом каждой навески СОП воспроизводят значение соответствующей аттестованной характеристики в навеске ГСО. Каждый сотрудник выполняет две серии параллельных измерений СОП и ГСО. Число пар проб в одной серии должно быть пять. Если монолитные СОП приготовлены в одном экземпляре, выполняют одну серию измерений. Результаты установления значения аттестуемой характеристики СОП представляют в форме, показанной в табл. 5.8, где: $C_{\nu q}$ — результат ν-того ($\nu=\overline{1,5}$) измерения q-той серии ($q=\overline{1,4}$) аттестуемого содержания компонента в материале СОП; $C^0_{\nu q}$ — результат ν-того воспроизведения в q-той серии измерений значения соответствующей аттестованной характеристики ГСО; R_q — размах результатов измерений каждого вида материала в q-той серии:

$$R_q = (C_{\max} - C_{\min})_q ; \qquad (5.32)$$

ТАБЛИЦА 5.8

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ УСТАНОВЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЯ АТТЕСТУЕМОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОП

Номер пары проб в серии ν	Номер серии, q											
	1			2			3			4		
	$C_{\nu 1}$	$C^0_{\nu 1}$	$E_{\nu 1}$	$C_{\nu 2}$	$C^0_{\nu 2}$	$E_{\nu 2}$	$C_{\nu 3}$	$C^0_{\nu 3}$	$E_{\nu 3}$	$C_{\nu 4}$	$C^0_{\nu 4}$	$E_{\nu 4}$
1	C_{11}	C^0_{11}	E_{11}	C_{12}	C^0_{12}	E_{12}	C_{13}	C^0_{13}	E_{13}	C_{14}	C^0_{14}	E_{14}
2	C_{21}	C^0_{21}	E_{21}	C_{22}	C^0_{22}	E_{22}	C_{23}	C^0_{23}	E_{23}	C_{24}	C^0_{24}	E_{24}
3	C_{31}	C^0_{31}	E_{31}	C_{32}	C^0_{32}	E_{32}	C_{33}	C^0_{33}	E_{33}	C_{34}	C^0_{34}	E_{34}
4	C_{41}	C^0_{41}	E_{41}	C_{42}	C^0_{42}	E_{42}	C_{43}	C^0_{43}	E_{43}	C_{44}	C^0_{44}	E_{44}
5	C_{51}	C^0_{51}	E_{51}	C_{52}	C^0_{52}	E_{52}	C_{53}	C^0_{53}	E_{53}	C_{54}	C^0_{54}	E_{54}
R_q	R_1	R^0_1	—	R_2	R^0_2	—	R_3	R^0_3	—	R_4	R^0_4	—
$\overline{C}^0_q$	—	$\overline{C}^0_1$	—	—	$\overline{C}^0_2$	—	—	$\overline{C}^0_3$	—	—	$\overline{C}^0_4$	—
$\overline{C}^0_q - C^0$		$\overline{C}^0_1 - C^0$			$\overline{C}^0_2 - C^0$			$\overline{C}^0_3 - C^0$			$\overline{C}^0_4 - C^0$	

$$R_q^0 = (C_{\max}^0 - C_{\min}^0)_q ; \qquad (5.33)$$

$\bar{C}_q^0$ — воспроизведенное в q-той серии значение аттестованной характеристики ГСО; $E_{\nu q}$ — разность результатов измерений $C_{\nu q} - C_{\nu\, q}^0$ в ν-той паре проб q-той серии.

Результаты измерений в каждой серии удовлетворительны, если:

$$R_q \leqslant 1{,}2\, d_3 (q = \overline{1,\ 4}), \qquad (5.34)$$

$$|\bar{C}_q^0 - C^0| \leqslant 0{,}5\, d_3. \qquad (5.35)$$

При удовлетворительных результатах измерений во всех сериях вычисляют значение $E_{\nu q}$, среднюю разность результатов пар измерений $\bar{E}$

$$\bar{E} = \frac{1}{20} \sum_{q=1}^{4} \sum_{\nu=1}^{5} E_{\nu\, q} \qquad (5.36)$$

и СКО $S_{\bar{E}}$

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{20 \cdot 19} \sum_{q=1}^{4} \sum_{\nu=1}^{5} (E_{\nu\, q} - \bar{E})^2}. \qquad (5.37)$$

Значение аттестованной характеристики в СОП определяют по формуле

$$C_{\text{соп}}^0 = C^0 + \bar{E}, \qquad (5.38)$$

а погрешность значения $C_{\text{соп}}^0$ (для доверительной вероятности 0,95) — по уравнению

$$\Delta_{\text{А соп}} = \lambda S_\Sigma , \qquad (5.39)$$

где

$$S_\Sigma = \sqrt{\frac{\Delta_{\text{АСО}}^2}{3} + S_{\bar{E}}^2}, \qquad (5.40)$$

$$\lambda = \frac{2{,}1\, S_{\bar{E}} + \Delta_{\text{АСО}}}{S_{\bar{E}} + \dfrac{\Delta_{\text{АСО}}}{\sqrt{3}}}, \qquad (5.41)$$

($\Delta_{\text{АСО}}$ — приведенная в свидетельстве погрешность аттестованной характеристики ГСО).

При аттестации монолитного СОП, приготовленного в одном экземпляре, значения $S_{\bar{E}}$ и λ вычисляют по формулам

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{5 \cdot 4} \sum_{v=1}^{5} (E_v - \bar{E})^2}, \tag{5.42}$$

$$\lambda = \frac{2{,}8\, S_{\bar{E}} + \Delta_{\text{АСО}}}{S_{\bar{E}} + \frac{\Delta_{\text{АСО}}}{\sqrt{3}}}. \tag{5.43}$$

При отсутствии ГСО, необходимых для аттестации СОП, план эксперимента по установлению аттестуемых характеристик согласуют с ИСО ЦНИИчермета. В этом случае допускается использование синтетических смесей, ГСО с добавлением необходимого количества аттестуемого компонента, смеси материалов разных ГСО; установление значений аттестуемой характеристики путем кругового эксперимента и т. д.

5.10. Пример установления значений аттестуемых характеристик СОП

Аттестовали содержание фосфора в СОП, предназначенном для контроля точности измерений химического состава литейного чугуна. По результатам предварительного анализа содержание фосфора в СОП 0,15%; для установления значения аттестуемой характеристики выбрали ГСО состава чугуна передельного с аттестованным содержанием фосфора 0,147%.

От материала СОП после положительного заключения о его однородности отобрали 20 проб. Содержание фосфора определяли согласно методике химического анализа по ГОСТ 22536.3—77 (раздел 3) двое сотрудников с использованием шифрованных навесок. Каждый сотрудник выполнял две серии параллельных измерений СОП и ГСО. Во всех сериях проанализировали по пять пар проб. Результаты установления содержания фосфора приведены в табл. 5.9.

Допускаемые расхождения d_3 между результатами трех параллельных измерений по ГОСТ 22536.3—77 для содержания фосфора от 0,10 до 0,25% равны 0,010%. Как следует из приведенных в табл. 5.9 данных, все $R_q < 1{,}2\ d_3 = 0{,}012\%$ и $(\bar{C}_q^0 - C^\circ) < 0{,}5\ d_3 = 0{,}005$, т. е.

ТАБЛИЦА 5.9

РЕЗУЛЬТАТЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В МАТЕРИАЛЕ СОП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОГО ЧУГУНА

Номер пары проб в серии ν	Номер серии, q					
	1			2		
	$C_{\nu 1}$	$C^0_{\nu 1}$	$E_{\nu 1}$	$C_{\nu 2}$	$C^0_{\nu 2}$	$E_{\nu 2}$
	I оператор					
1	0,147	0,148	—0,001	0,148	0,147	0,001
2	0,148	0,146	0,002	0,148	0,145	0,003
3	0,152	0,148	0,004	0,151	0,147	0,004
4	0,152	0,148	0,004	0,151	0,145	0,006
5	0,142	0,146	—0,004	0,144	0,144	0,0
Сумма	—	0,736	—	—	0,728	—
$\overline{C}^0_q$	—	0,147	—	—	0,146	—
$\overline{C}^0_q - C^0$	—	0	—	—	0,001	—

Продолжение табл. 5.9

Номер пары проб в серии ν	3			4		
	$C_{\nu 3}$	$C^0_{\nu 3}$	$E_{\nu 3}$	$C_{\nu 4}$	$C^0_{\nu 4}$	$E_{\nu 4}$
	2 оператор					
1	0,149	0,141	0,008	0,150	0,141	0,009
2	0,149	0,147	0,002	0,149	0,146	0,003
3	0,150	0,143	0,007	0,150	0,142	0,008
4	0,149	0,145	0,004	0,144	0,138	0,006
5	0,147	0,144	0,003	0,150	0,141	0,009
Сумма	—	0,720	—	—	0,708	—
$\overline{C}^0_q$	—	0,144	—	—	0,142	—
$\overline{C}^0_q - C^0$	—	0,003	—	—	0,005	—

результаты измерений во всех сериях удовлетворительны.

Результаты вычисления значений $\overline{E}$ и $\sum_{q=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{5}(E_{\nu q} - \overline{E})^2$ приведены в таблице 5.10.

Вычисляем

$$S_{\overline{E}} = \sqrt{\frac{1}{20 \cdot 19} \cdot 0{,}000224} \approx 0{,}00077;$$

ТАБЛИЦА 5.10

РЕЗУЛЬТАТЫ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В СОП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОГО ЧУГУНА

№ пп	E_{vq}	$E_{vq}-\bar{E}$	$(E_{vq}-\bar{E})^2$
1	—0,001	—0,005	0,000025
2	0,002	—0,002	0,000004
3	0,004	0	0
4	0,004	0	0
5	—0,004	—0,008	0,000064
6	0,001	—0,003	0,000009
7	0,003	—0,001	0,000001
8	0,004	0	0
9	0,006	0,002	0,000004
10	0	—0,004	0,000016
11	0,008	0,004	0,000016
12	0,002	—0,002	0,000004
13	0,007	0,003	0,000009
14	0,004	0	0
15	0,003	—0,001	0,000001
16	0,009	0,005	0,000025
17	0,003	—0,001	0,000001
18	0,008	0,004	0,000016
19	0,006	0,002	0,000004
20	0,009	0,005	0,000025
Сумма	0,078	—	0,000224
$\bar{E}$	0,004	—	—

$$C^0_{\text{СОП}} = C^0 + \bar{E} = 0\ 147 + 0{,}0004 = 0{,}151.$$

По свидетельству ГСО $\Delta_{\text{АСО}} = 0{,}002\%$.

$$S_\Sigma = \sqrt{\frac{\Delta_{\text{АСО}}}{3} + S^2_{\bar{E}}} = \sqrt{\frac{0{,}002^2}{3} + 0{,}00077^2} \approx$$

$$\approx 0{,}0014;$$

$$\lambda = \frac{2{,}1\,S_{\bar{E}} + \Delta_{\text{АСО}}}{S_{\bar{E}} + \frac{\Delta_{\text{АСО}}}{\sqrt{3}}} = \frac{2{,}1 \cdot 0{,}00077 + 0{,}002}{0{,}00077 + \frac{0{,}002}{\sqrt{3}}} \approx 1{,}88;$$

$$\Delta_{\text{АСО}} = \lambda S_\Sigma = 1{,}88 \cdot 0{,}0014 \approx 0{,}003;$$

$$\Delta_{\text{АСОП}} < 0{,}4\,d_3 = 0{,}004\%.$$

Установленное содержание фосфора в СОП

$$C^0_{\text{СОП}} = (0{,}151 \pm 0{,}003)\ \%.$$

5.11. Методика установления аттестуемых характеристик СОП на основе спектроаналитических измерений

При установлении значения аттестуемых характеристик СОП должна использоваться стандартизованная или аттестованная методика спектрального анализа. При внедрении новых методик выполнения измерений допускается осуществление одновременной аттестации СОП и МВИ. Градуировочные характеристики, используемые для преобразования аналитического сигнала из единиц шкалы выходного отсчетно-регистрирующего прибора измерительной установки в единицы массовой доли, должны быть установлены по СО состава категории ГСО и СОП или по производственным пробам нормального технологического процесса, состав которых определен с помощью стандартизованной или аттестованной методики химического анализа. Для установления значения аттестуемой характеристики выполняют 5 серий измерений в разные дни работы спектральной установки. В серии производят по две пары параллельных (выполняемых одно за другим на одной поверхности) измерений. Промежуток времени между парами измерений в серии должен быть не менее 30 минут. В том числе, если аттестуется комплект или партия СОП, порядок пар параллельных измерений в серии рандомизируют. Результаты измерений упорядочивают и представляют в форме, показанной в табл. 5.11, где:

$C_{\nu q}$ — результат i-того ($i=\overline{1,2}$) параллельного измерения в ν-той паре ($\nu=\overline{1,2}$) q-той серии ($q=\overline{1,5}$);

ТАБЛИЦА 5.11

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ УСТАНОВЛЕНИЯ АТТЕСТУЕМОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОП

Номер серии q	Номер пары, ν								
	1				2				
	Номер измерения, i		R_1	$\overline{C}_1$	Номер измерения, i		R_2	$\overline{C}_2$	$\overline{C}_q$
	1	2			1				
1	C_{111}	C_{112}	R_{11}	$\overline{C}_{11}$	C_{121}	C_{122}	R_{12}	$\overline{C}_{12}$	$\overline{C}_1$
2	C_{211}	C_{212}	R_{21}	$\overline{C}_{21}$	C_{221}	C_{222}	R_{22}	$\overline{C}_{22}$	$\overline{C}_2$
q	C_{q11}	C_{q12}	R_{q1}	$\overline{C}_{q1}$	C_{q21}	C_{q22}	R_{q2}	$\overline{C}_{q2}$	$\overline{C}_q$

$R_{q\nu}$ — размах результатов параллельных измерений для ν-той пары в q-той серии

$$R_{q\,\nu} = (C_{max} - C_{min})_{i\,\nu\,q}; \qquad (5.44)$$

$C_{q\nu}$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений для ν-той пары в q-той серии

$$C_{q\,\nu} = \frac{C_{q\,\nu_1} + C_{q\,\nu_2}}{2}; \qquad (5.45)$$

$\overline{C}_q$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений для q-той серии.

Результаты измерений в каждой серии являются удовлетворительными, если

$$R_{q\,\nu} \leqslant 0{,}84\, d_3 \qquad (5.46)$$

Если условие не выполняется для одной серии, данная серия повторяется. При невыполнении условий для двух серий весь эксперимент повторяется после выявления нарушений хода анализа. Результаты измерений во всех сериях признают удовлетворительными, если отношения $(\overline{\overline{C}} - \overline{C}_{q_{min}}) : S_в$ и $(\overline{C}_{q_{max}} - \overline{\overline{C}}) : S_в$ меньше 1,7.

Величины $\overline{\overline{C}}$ и $S_в$ определяют уравнениями

$$\overline{\overline{C}} = \frac{\sum_{q=1}^{5} \overline{C}_q}{5}, \qquad (5.47)$$

$$S_в = \sqrt{\frac{\Sigma\,(\overline{C}_q - \overline{\overline{C}})^2}{4}}. \qquad (5.48)$$

Если результаты измерений признаны удовлетворительными, $\overline{\overline{C}}$ принимается в качестве значения аттестованной характеристики СОП. Погрешность установления значения аттестованной характеристики (для доверительной вероятности 0,95) вычисляют по формуле $\Delta_{АС\ оп} = 1{,}2\ S_в$. Погрешность установки аттестованной характеристики не должна превышать 0,4 d_3.

5.12. Порядок исследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП

Необходимость и периодичность исследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП устанавливают при разработке технического задания. При отсутствии экспериментальных данных по

стабильности химического состава (или аналогичных данных по ГСО) проверку стабильности проводят не реже одного раза в год. Для исследования стабильности химического состава при выпуске СОП часть дисперсного материала в количестве, достаточном для исследования, запаивают в стеклянные ампулы. Основные этапы исследования стабильности химического состава СОП: выбор методики анализа; выполнение анализа; обработка результатов эксперимента. Для исследования стабильности химического состава используют стандартизованные или аттестованные МВИ.

5.13. Методика исследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП

При исследовании стабильности аттестованных характеристик СОП параллельно с анализом каждой навески материала СОП, хранящегося в ампулах, измеряют содержание того же компонента в навеске материала СОП, хранившегося в обычных условиях.

Измерения выполняют с использованием шифрованных навесок сериями по пять пар проб в каждой. Всего выполняют четыре серии измерений. Результаты исследования стабильности материала СОП представляют в форме, показанной в табл. 5.12, 5.13 где:

$C_{\nu q, a'}$ — результат ν-того ($\nu = \overline{1,5}$) воспроизведения q-той ($q = \overline{1,4}$) серии измерений содержания контролируемого компонента в материале СОП, хранившегося в ампулах;

$C_{\nu q, o}$ — результат ν-того воспроизведения в q-той серии измерений содержания контролируемого компонента в материале СОП, хранившемся в обычных условиях;

R_q — размах результатов измерений химического состава каждого вида материала СОП в q-той серии:

$$R_{q,\ a'} = (C_{a',\ max} - C_{a'\ min})_q\ , \qquad (5.49)$$

$$R_{q,\ o} = (C_{o,\ max} - C_{o,\ min})_q\ ;$$

$\overline{C}_q$ — среднее арифметическое значение результатов измерений химического состава в каждом виде материала СОП в q-той серии:

$$\overline{C}_{q,\ a'} = \frac{1}{5}\sum_{\nu=1}^{5} C_{\nu\ q,\ a'},\ \overline{C}_{q,\ o} = \frac{1}{5}\sum_{\nu=1}^{5} C_{\nu\ q,\ o}; \qquad (5.50)$$

$E_{\nu q}$ — разность результатов измерений химического состава ν-той пары проб в q-той серии:

ТАБЛИЦА 5.12

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА СОП

Номер пары проб в серии, ν	Номер серии, q											
	1			2			3			4		
	$C_{\nu 1,a'}$	$C_{\nu 1,o}$	$E_{\nu 1}$	$C_{\nu 2,a'}$	$C_{\nu 2,o}$	$E_{\nu 2}$	$C_{\nu 3,a'}$	$C_{\nu 3,o}$	$E_{\nu 3}$	$C_{\nu 4,a'}$	$C_{\nu 4,o}$	$E_{\nu 4}$
1	$C_{11,a'}$	$C_{11,o}$	E_{11}	$C_{12,a'}$	$C_{12,o}$	E_{12}	$C_{13,a'}$	$C_{13,o}$	E_{13}	$C_{14,a'}$	$C_{14,o}$	E_{14}
2	$C_{21,a'}$	$C_{21,o}$	E_{21}	$C_{22,a'}$	$C_{22,o}$	E_{22}	$C_{23,a'}$	$C_{23,o}$	E_{23}	$C_{24,a'}$	$C_{24,o}$	E_{24}
3	$C_{31,a'}$	$C_{31,o}$	E_{31}	$C_{32,a'}$	$C_{32,o}$	E_{32}	$C_{33,a'}$	$C_{33,o}$	E_{33}	$C_{34,a'}$	$C_{34,o}$	E_{34}
4	$C_{41,a'}$	$C_{41,o}$	E_{41}	$C_{42,a'}$	$C_{42,o}$	E_{42}	$C_{43,a'}$	$C_{43,o}$	E_{43}	$C_{44,a'}$	$C_{44,o}$	E_{44}
5	$C_{51,a'}$	$C_{51,o}$	E_{51}	$C_{52,a'}$	$C_{52,o}$	E_{52}	$C_{53,a'}$	$C_{53,o}$	E_{53}	$C_{54,a'}$	$C_{54,o}$	E_{54}
R_q	$R_{1,a'}$	$R_{1,o}$	—	$R_{2,a'}$	$R_{2,o}$	—	$R_{3,a'}$	$R_{3,o}$	—	$R_{4,a'}$	$R_{4,o}$	—
$\overline{C}_q$	$\overline{C}_{1,a'}$	$\overline{C}_{1,o}$	—	$\overline{C}_{2,a'}$	$\overline{C}_{2,o}$	—	$\overline{C}_{3,a'}$	$\overline{C}_{3,o}$	—	$\overline{C}_{4,a'}$	$\overline{C}_{4,o}$	—
$\frac{\overline{C}_q}{C^o_{СОП}}$	$\frac{\overline{C}_{1,a'}}{C^o_{СОП}}$	$\frac{\overline{C}_{1,o}}{C^o_{СОП}}$	—	$\frac{\overline{C}_{2,a'}}{C^o_{СОП}}$	$\frac{\overline{C}_{2,o}}{C^o_{СОП}}$	—	$\frac{\overline{C}_{3,a'}}{C^o_{СОП}}$	$\frac{\overline{C}_{3,o}}{C^o_{СОП}}$	—	$\frac{\overline{C}_{4,a'}}{C^o_{СОП}}$	$\frac{\overline{C}_{4,o}}{C^o_{СОП}}$	—

ТАБЛИЦА 5.13

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В СОП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

Номер пары проб ν	Номер серии, q					
	1			2		
	1-й оператор					
	$C_{\nu 1, a'}$	$C_{\nu 1, o}$	$E_{\nu 1}$	$C_{\nu 2, a'}$	$C_{\nu 2, 0}$	$E_{\nu 2}$
1	48,54	48,59	—0,05	48,20	48,36	—0,16
2	48,54	48,42	0,12	48,21	48,16	0,05
3	48,26	48,33	—0,07	48,20	48,37	—0,17
4	48,36	48,29	0,07	48,39	48,17	0,22
5	48,36	48,42	—0,06	48,14	48,34	—0,20
R_q	0,28	0,30	—	0,25	0,21	—
$\overline{C}_q$	48,41	48,41	—	48,23	48,28	—
$\overline{C}_q - C^0_{\text{СОП}}$	0,09	0,09	—	—0,09	—0,04	—
Номер пары проб ν	3			4		
	2-й оператор					
	$C_{\nu 3, a'}$	$C_{\nu 3, o}$	$E_{\nu 3}$	$C_{\nu 4, a'}$	$C_{\nu 4, o}$	$E_{\nu 4}$
1	48,46	48,46	0	48,45	48,50	—0,05
2	48,50	48,50	0	48,40	48,25	0,15
3	48,21	48,39	—0,18	48,29	48,25	0,04
4	48,24	48,34	—0,10	48,50	48,42	0,08
5	48,25	48,38	—0,13	48,30	48,39	—0,09
R_q	0,29	0,16	—	0,21	0,25	—
$\overline{C}_q$	48,33	48,41	—	48,39	48,36	—
$\overline{C}_q - C^0_{\text{СОП}}$	0,01	0,09	—	0,07	0,04	—

$$E_{\nu q} = C_{\nu q, a'} - C_{\nu q, o}. \qquad (5.51)$$

Результаты каждой серии измерений химического состава материала, хранившегося в ампулах и в обычных условиях, считают удовлетворительными, если

$$R_q \leqslant 1{,}2\, d_3 \,(q = \overline{1,\ 4}), \tag{5.52}$$

$$/\bar{C}_q - C^0_{\text{соп}}/ \leqslant 0{,}5\, d_3 \,(q = \overline{1,\ 4}). \tag{5.53}$$

Если результаты измерений всех серий удовлетворительны, вычисляют значения $E_{\nu q}$, среднее значение $\bar{E}$:

$$\bar{\text{E}} = \frac{1}{20} \sum_{q=1}^{4} \sum_{\nu=1}^{5} \text{E}_{\nu\, q}, \tag{5.54}$$

и СКО $S_{\bar{\text{E}}}$:

$$S_{\bar{\text{E}}} = \sqrt{\frac{1}{20 \cdot 19} \sum_{q=1}^{4} \sum_{\nu=1}^{5} (\text{E}_{\nu\, q} - \bar{\text{E}})^2} \tag{5.55}$$

Химический состав материала СОП считают стабильным, если

$$|\bar{\text{E}}|/S_{\bar{\text{E}}} \leqslant 1. \tag{5.56}$$

По согласованию с ИСО ЦНИИчермета допускается применение других способов исследования стабильности химического состава материала СОП.

5.14. Пример исследования стабильности химического состава дисперсного материала СОП

Стабильность химического состава дисперсного материала СОП марганцевой руды исследовали по стабильности общего содержания марганца. Измерения содержания марганца общего в навесках материала СОП, хранившегося в ампулах и в обычных условиях, выполняли по ГОСТ 22772.2—77 два сотрудника с использованием шифрованных навесок. Каждый сотрудник выполнял две серии измерений химического состава пяти пар проб в каждой серии. Результаты исследования стабильности химического состава материала СОП приведены в табл. 5.13.

Установленное содержание марганца общего в СОП $C^0_{\text{соп}} = 48{,}32\%$. Допускаемые расхождения d_2 между результатами двух параллельных измерений по ГОСТ 22772.2—77 для содержаний марганца от 30,0 до 50,0% равны 0,30%, следовательно, $d_3 = 1{,}2\, d_2 = 0{,}36$. Как следует из приведенных данных, все $R_q < 1{,}2\, d_3 = 0{,}43\%$ и $/\bar{C}_q - C^0_{\text{соп}}/ < 0{,}5\, d_3 = 0{,}18\%$, т. е. результаты измерений всех серий удовлетворительны.

Результаты вычислений $\overline{E}$ и $\sum_{q=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{5}(E_{\nu q}-\overline{E})^2$ приведены в табл. 5.14.

ТАБЛИЦА 5.14

РЕЗУЛЬТАТЫ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В СОП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

№ п. п.	$E_{\nu q}$	$E_{\nu q}-\overline{E}$	$(E_{\nu q}-\overline{E})^2$
1	—0,05	—0,024	0,000576
2	0,12	0,146	0,021316
3	—0,07	—0,044	0,001936
4	0,07	0,096	0,009216
5	—0,06	—0,034	0,001156
6	—0,16	—0,134	0,017956
7	0,05	0,076	0,005776
8	—0,17	—0,144	0,020736
9	0,22	0,246	0,060516
10	—0,20	—0,174	0,030276
11	0	—0,026	0,000676
12	0	—0,026	0,000676
13	—0,18	—0,154	0,023716
14	—0,10	—0,074	0,005476
15	—0,13	—0,104	0,010816
16	—0,05	—0,024	0,000576
17	0,15	0,176	0,030976
18	0,04	0,066	0,004356
19	0,08	0,106	0,011236
20	—0,09	—0,064	0,004096
Сумма	—0,53	—	0,262060
$\overline{E}$	—0,026	—	—

Вычисляем

$$S_{\overline{E}}=\sqrt{\frac{1}{20\cdot 19}\cdot 0{,}262}=0{,}026,$$

$$\frac{\overline{E}}{S_{\overline{E}}}=\frac{0{,}026}{0{,}026}=1,$$

т. е. по результатам выполненного исследования стабильность химического состава материала СОП можно считать удовлетворительной.

5.15. Порядок оформления результатов изготовления, исследования и аттестации СОП

Результаты изготовления, исследования и аттестации СОП для контроля продукции оформляют в виде научно-

технического отчета, подписанного исполнителями работ и утвержденного главным инженером предприятия (организации). В отчете излагают: основные цели и задачи, достижение которых обеспечивается применением разработанного СОП; описание технологии приготовления материала СОП, использованных методов и условий исследования материала СОП, обработка экспериментальных данных и полученных результатов; количество приготовленного материала СОП.

Требования к оформлению результатов изготовления, исследования и аттестации СОП для контроля технологических процессов устанавливает руководитель предприятия (организации).

Упаковка каждого экземпляра СОП должна обеспечивать его сохранность при транспортировке и хранении и иметь этикетку, в которой указывают наименование предприятия (организации) — разработчика СОП, наименование СОП и его номер по отраслевому реестру (СОП для контроля продукции) или реестру предприятия (СОП для контроля технологических процессов).

5.16. Построение, содержание и изложение свидетельства на СОП

5.16.1. Построение свидетельства

Свидетельство на СОП оформляют на листах формата А4 или А5 (ГОСТ 9327—60). Текст свидетельства выполняют либо машинописным способом на одной стороне листа через два интервала, либо типографским в соответствии с требованиями, предъявляемыми к изданиям, изготовленным типографским способом. Отдельные слова, формулы, условные знаки вписывают в текст свидетельства чертежным шрифтом черной тушью. От края листа до границ текста должны быть расстояния слева не менее 25 мм, справа 10 мм, сверху и снизу по 22 мм.

Допускается исправлять опечатки и ошибки, обнаруженные в процессе оформления свидетельства, аккуратной подчисткой и нанесением на том же месте исправленного текста машинописью или черной тушью. Повреждения листов, помарки и следы неполностью удаленного прежнего текста не допускаются.

5.16.2. Содержание свидетельства

Свидетельство на СОП имеет шесть полей. На них указывают: на поле 1 — наименование организации —

разработчика СОП; на поле 2 — наименование документа (с указанием наименования СОП и его номера по отраслевому реестру СОП или реестру предприятия);

на поле 3 — пункты, определяющие иазиачение СОП, наименование и значение аттестуемых характеристик, значение погрешности, дополнительные сведения (при необходимости); наименование документов, определяющих порядок применеиия СОП, условия хранения и транспортирования, срок действия и дата выпуска;

иа поле 4 — заключение, содержащее указаиие о проведении метрологической экспертизы, утверждении и внесении данного типа СОП в отраслевой реестр СОП или реестр предприятия;

на полях 5 и 6 — подписи руководителя предприятия (организации) — разработчика СОП и директора ИСО ЦНИИчермета (в случае СОП для контроля продукции) соответственно.

При отсутствии нормативно-технической документации, определяющей порядок и условия применения СОП для градуировки СИ, обязательным приложеиием к свидетельству является соответствующая инструкция, утвержденная руководителем предприятия (организация) — разработчика СОП.

Термины, определеиия, обозначения, единицы физических величин, применяемых в свидетельстве, должны соответствовать действующим нормативным документам. В свидетельствах допускается ссылка на стандарты, технические условия, инструкции и т. д. При ссылках иа стандарты указывают только обозначеиие стаидарта без наименования; в остальиых случаях указывают иазваиие документа и наименование утвердившей его организации.

В тексте свидетельства не допускается: использовать обозначения физических величии, если их употребляют без цифр, за исключением единиц физических величин в заголовках и боковиках таблиц; применять сокращенные слова, кроме установленных правилами русской орфографии и пунктуации, а также соответствующими государственными стаидартами; употреблять математические зиаки без цифр, иапример, ± (плюс — минус), % (процент); применять сокращеииое наименование стандартов (ГОСТ, ОСТ, РСТ, СТП) без регистрационного номера.

5.16.3. Изложение свидетельства

Наименоваиие предприятия (оргаиизации) — разработчика СОП указывают без сокращения, прописным

шрифтом без разрядки посередине строки. Наименование документа указывают в центре листа в три строки: на первой строке — слово «Свидетельство» прописным шрифтом в разрядку; на второй — наименование СОП, прописным шрифтом без разрядки; на третьей — обозначение СОП прописным шрифтом без разрядки. В наименовании СОП после слов «Стандартный образец состава» должно следовать наименование материала СОП (тип, марка).

Пункты поля 3 имеют порядковую нумерацию и обозначаются арабскими цифрами с точкой в конце номера. После наименования пунктов ставят двоеточие, наименование подчеркивают.

При указании назначения СОП необходимо руководствоваться формулировками, установленными ГОСТ 8.315—78, например, «Стандартный образец предприятия предназначен для контроля точности результатов анализа стали легированной (ГОСТ 4543—71) при контроле продукции». Ссылка на стандарт или технические условия на марку соответствующего материала обязательна, но не может рассматриваться как ограничение области применения СОП.

В качестве погрешности СОП приводят предельное значение погрешности аттестуемой характеристики, выраженное в абсолютных процентах, с обязательным указанием значения доверительной вероятности, которой она соответствует. Числовое значение аттестуемой характеристики должно оканчиваться десятичным знаком того же разряда, что и значение погрешности. Числовое значение погрешности не должно содержать более двух значащих цифр.

В пункте «Дополнительные сведения» приводят минимально допускаемую навеску СОП; содержания компонентов, определенные ориентировочно для характеристики общего состава образца; особенности технологии приготовления СОП и т. д. Условия хранения и транспортирования СОП указывают в соответствующем пункте свидетельства.

При указании срока действия СОП приводят конкретный интервал времени, исчисляемый с момента утверждения; формулировка «не ограничен» недопустима. Необходимость проверки стабильности аттестованных характеристик оговаривают в свидетельстве с указанием организации, ответственной за исследование стабильности, например, «3 года с последующей проверкой ста-

бильности Златоустовским металлургическим заводом».

Дата выпуска СОП определяется датой его утверждения. Реквизиты, содержащие подписи руководителя предприятия (организации) и директора ИСО ЦНИИчермета, а также заключение об утверждении данного типа образца приводят без сокращения, строчным шрифтом без разрядки.

Бланки свидетельств на СОП для контроля продукции рассылаются ИСО ЦНИИчермета по запросу предприятий.

5.17. Порядок проведения метрологической экспертизы, утверждения, регистрации и учета СОП

Все СОП для контроля продукции проходят метрологическую экспертизу и утверждение в ИСО ЦНИИчермета. На метрологическую экспертизу в ИСО ЦНИИчермета предприятие (организация) — разработчик СОП представляет отчет с приложением технического задания (один экземпляр) и проект свидетельства (два экземпляра). ИСО ЦНИИчермета выполняет метрологическую экспертизу результатов изготовления, исследования и аттестации СОП в течение месяца со дня поступления материалов. При возникновении вопросов и замечаний по метрологической экспертизе предприятию (организации) — разработчику СОП направляют запрос или возвращают материалы на доработку. В этом случае срок экспертизы исчисляют с момента получения ответа на замечания или материалов после доработки.

При проведении метрологической экспертизы устанавливают обоснованность разработки СОП; выполнение требований к приготовлению материала и исследованию его химической однородности; обоснованность выбора способа установления значений аттестуемых характеристик; соответствие погрешности значений аттестуемых характеристик метрологическим требованиям; необходимость экспериментальной проверки данных, представленных организацией-разработчиком СОП; выполнение требований к контролю стабильности химического состава; правильность оформления технического задания, отчета по изготовлению и аттестации и свидетельства на СОП.

Выпуск СОП считается обоснованным, если он разрабатывался для целей, указанных в п. 5.1; во всех остальных случаях организация-разработчик обязана представить материалы, объясняющие причины выпуска

СОП. При проверке выполнения требований к приготовлению материала устанавливается соответствие условий приготовления материала предъявляемым требованиям; оптимальность гранулометрического состава дисперсного материала; соблюдение требований к расфасовке и упаковке; наличие сведений о количестве готового материала и предполагаемом сроке использования СОП и их соответствие требованиям отраслевых методических указаний. При использовании организацией-разработчиком СОП не опробованных в ИСО ЦНИИчермета технологических схем переработки материала СОП в отчете должны содержаться сведения, достаточные для заключения о соответствии условий приготовлении материала предъявляемым требованиям.

При наличии замечаний, которые не могут быть устранены организацией-разработчиком СОП (например, приготовление материала способами, не обеспечивающими его необходимое качество), экспертиза прекращается, организации-разработчику СОП направляется заключение о недопустимости утверждения и использования данного СОП.

При применении не опробованных в институте методик измерения однородности в отчете должны содержаться сведения, достаточные для заключения о качестве использованных способов исследования.

Химико-аналитические данные, представленные в отчете организации-разработчика СОП, не проходят экспериментальной проверки в тех случаях, если разработчик СОП систематически участвует в выпуске ГСО и не менее 90% средних результатов, полученных от разработчика СОП, включаются в свидетельства на ГСО; отсутствуют замечания по методикам количественного анализа, использованным для аттестации СОП. Если это требование не выполняется, у организации-разработчика запрашивается один экземпляр СОП, после получения которого в двухмесячный срок проводится проверка правильности установления значений аттестованных характеристик. При совпадении (в пределах допускаемых расхождений) данных проверки с результатами организации-разработчика СОП образец подлежит утверждению и регистрации в отраслевом реестре СОП; в противном случае материалы возвращаются разработчику СОП для повторной аттестации (без указания результатов проверки в ИСО ЦНИИчермета).

Значения аттестуемых характеристик, установленные спектральными методами, принимаются к рассмотрению только в тех случаях, когда СОП предназначен для оперативного контроля точности результатов спектрального анализа, а использованные для аттестации СОП методики регламентированы государственными стандартами или аттестатами.

В процессе метрологической экспертизы проверяются правильность представленных в отчете расчетов и их соответствие использованным методикам.

При экспертизе во все экземпляры документации на СОП могут вноситься исправления отдельных неточностей, допущенных организацией-разработчиком СОП; при необходимости существенных исправлений текста документация возвращается организации-разработчику СОП на доработку. Результаты метрологической экспертизы оформляются в виде заключения, которое подписывают главный метролог ИСО ЦНИИчермета и эксперт, проверявший материалы по разработке СОП.

При положительных результатах метрологической экспертизы ИСО ЦНИИчермета утверждает данный тип СОП и регистрирует его в отраслевом реестре СОП. Один экземпляр утвержденного свидетельства возвращают предприятию (организации)-разработчику СОП. При отрицательных результатах метрологической экспертизы разработчику высылают мотивированное заключение о несоответствии данного типа СОП установленным требованиям.

Порядок метрологической экспертизы СОП для контроля технологических процессов, их утверждения и регистрации в реестре предприятия устанавливает руководитель предприятия (организации). Для учета в ИСО ЦНИИчермета направляют свидетельство на СОП для контроля технологических процессов (один экземпляр).

При регистрации каждому впервые выпускаемому типу СОП присваивается обозначение, состоящее из индекса категории СО, регистрационного номера по отраслевому реестру или реестру предприятия и двух последних цифр года утверждения, например, СОП 42—85. При повторном выпуске СОП обозначение, присвоенное ему при регистрации, сохраняют, за исключением года утверждения. После цифры, обозначающей год повторного утверждения, добавляют букву П, указывающую на повторность выпуска СОП, например, СОП 42—90П.

5.18. СОП аналитических сигналов (СОП АС)

5.18.1. Аттестация и применение СОП АС

СОП АС предназначены для оперативного контроля стабильности градуировочных характеристик спектроаналитических установок. Материал СОП АС имеет химический состав, соответствующий экстремальным точкам диапазона измерений по аналитической программе, т. е. он не совпадает с составом контролируемого объекта. Ввиду необходимости специальной технологической схемы выплавки СОП АС, которая в большинстве случаев не может быть реализована в условиях промышленного предприятия, высоких требований к химической однородности и большого расхода таких образцов, приготовление и исследования материала СОП АС проводятся централизованно ИСО ЦНИИчермета, который рассылает в заводские лаборатории отрасли образцы с заданным, но не аттестованным химическим составом и с требуемым уровнем однородности. Совместно с материалом направляются проекты свидетельства установленной формы, таблица расчета значений аттестуемых характеристик СОП АС и инструкция по их применению для контроля стабильности градуировочных характеристик СИ.

Значения аттестуемых характеристик устанавливаются для каждого экземпляра СОП АС предприятием, эксплуатирующим СИ в условиях, регламентированных нормативно-технической документацией на стандартизованную или аттестованную методику, на основании 6 серий измерений по 3 параллельных измерения в каждой с интервалом между сериями не менее одного часа. По результатам измерений для каждого контролируемого элемента, выраженных в показаниях отсчетно-регистрирующего прибора СИ (или в единицах массовой доли, %) рассчитывают: средние арифметические значения $\overline{X}_q$ аналитических сигналов для каждой серий; общее среднее арифметическое значение $\overline{\overline{X}}$ аналитических сигналов для всех серий; СКО S_b, характеризующее рассеяние результатов измерений между сериями; погрешность Δ установления значения $\overline{\overline{X}}$, равную $1{,}2\ S_b$.

Полученную оценку погрешности Δ сравнивают с ее допускаемой величиной $\Delta_g = 0{,}4\ d_3$ (значение d_3, регламентированное стандартом или аттестатом на МВИ при необходимости выражают в единицах отсчетно-регистри-

рующего прибора СИ), и, если погрешность Δ не превышает допускаемую: принимают величину $\overline{\overline{X}}$ в качестве установленных значений аттестованной характеристики СОП АС; оформляют свидетельство на СОП АС и прилагаемую к свидетельству таблицу расчета значений аттестуемых характеристик; проводят метрологическую экспертизу аттестации СОП АС в порядке, установленном на предприятии; после утверждения свидетельства главным метрологом и руководителем предприятия СОП АС вносят в реестр СОП данного предприятия.

Контроль стабильности градуировочных характеристик СИ на основе применения СОП АС выполняется в порядке, установленном стандартом или аттестатом на МВИ. Каждый экземпляр СОП АС должен применяться только в тех условиях, для которых установлены значения аттестуемых характеристик. В случае существенного изменения параметров СИ в процессе эксплуатации (для одного или нескольких каналов) и повторной градуировки значения установленных характеристик СОП АС подлежат переаттестации.

5.18.2. Расчет потребности в СОП для коитроля стабильиости градуировочиой характеристики СИ

Рассмотрим схему расчета потребности в СОП АС на примере оперативного контроля стабильности градуировочной характеристики оптических квантометров. Количество экземпляров СОП $B_{(1)}$ необходимое в течение года для одной контролируемой точки градуировочной характеристики, рассчитывают по уравнению

$$B_{(1)} = \frac{L \cdot 365 \cdot n}{n_{\text{общ}}} (1 + \alpha_{\text{к}}),$$

где L — количество проверок стабильности градуировочной характеристики, проводимых в течение суток (для аттестованных МВИ $L=6$); n — число параллельных измерений, необходимых для одной проверки (для аттестованных МВИ $n=2$); $n_{\text{общ}}$ — общее количество единичных измерений при полном использовании одного экземпляра СОП.

Рабочая высота централизованно выпускаемых экземпляров монолитных СОП диаметром 50 мм составляет 40 мм; на поверхности образца размещается шесть пятен обыскривания, что при глубине заточки 0,15 мм обе-

спечивает при полном использовании одного экземпляра СОП выполнение 1600 единичных измерений. В связи с целесообразностью дополнительных воспроизведений аттестованных характеристик СОП с целью внесения поправок в результаты сравнительных измерений значение $\alpha_к$ для рассматриваемого варианта оперативного контроля следует увеличить до 0,4.

Исходя из приведенных выше данных, для сводных расчетов принимают, что годовая потребность в монолитных СОП оперативного контроля точности измерений на одном оптическом квантометре составляет четыре экземпляра для каждой контролируемой точки градуировочной характеристики.

6 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МЕТОДИК И СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

6.1. Особенности и основные этапы метрологического обеспечения измерений химического состава материалов черной металлургии

Метрологическое обеспечение измерений химического состава также, как и любого другого измерительного процесса, должно основываться на общих для всех видов измерений основных принципах метрологии, в частности на количественный анализ распространяются стандарты и другие нормативно-технические документы Государственной системы обеспечения единства измерений, в том числе основополагающие стандарты в области метрологического обеспечения. В дальнейшем (глава 7) рассматриваются требования этих нормативно-технических документов к обеспечению единства и требуемой точности измерений, которые необходимо соблюдать при применении в аналитических лабораториях СИ, как прошедших государственные испытания, так и нестандартизованных, ГСХА и аттестованных методик, СО различных категорий и т. д.

Однако, измерениям химического состава присущи рассмотренные в главе 3 специфические особенности, ко-

торые усугубляются своеобразием наиболее распространенных для этого вида измерений образцовых СИ — СО химического состава. Наличие в отрасли норм точности измерений, согласованных с достижениями современной аналитической химии, лучшими мировыми показателями и требованиями к качеству металлопродукции, а также разветвленной системы ГСО и СОП, позволили разработать и внедрить систему метрологического контроля, учитывающую специфику количественного анализа и предусматривающую активное воздействие персонала аналитических лабораторий на качество процесса измерений с целью обеспечения и поддержания требуемой их точности непосредственно в сфере технических (рабочих) измерений, в первую очередь, — контроля выпускаемой продукции.

При создании системы метрологического обеспечения измерений химического состава на основе применения СО приходится учитывать прежде всего чрезвычайно большое разнообразие и быструю сменяемость методов и средств измерений, в частности НСИ. Основное количество НСИ — установки для массовых инструментальных методов контроля состава, основанные на физических или физико-химических принципах. Каждый экземпляр НСИ градуирует их потребитель в индивидуальном порядке по СО химического состава реально контролируемых объектов или по однородным пробам, состав которых определен узаконенными МВИ, с учетом условий рабочих измерений и конкретной аналитической задачи, решаемой, как правило, по результатам сравнительных измерений. Под сравнительными (по К. Экшлагеру) понимают методы количественного анализа, для которых полноту исключения систематической погрешности, обусловленной влияющими на результаты измерений величинами и неинформативными параметрами входного сигнала, следует контролировать другими, в частности химическими («абсолютными») методами. Термин «абсолютные методы» используется в метрологической практике в ином, чем приведенное выше, толковании, что же касается термина «сравнительные методы», то они в определении, данном К. Экшлагером, достаточно четко отражают современное распределение метрологических функций между классическими химическими и инструментальными методами. Это позволяет использовать последний термин в отраслевой нормативно-технической документации.

Согласно ГОСТ 8.326—78 НСИ, применяемые для

контроля продукции на промышленных предприятиях, подлежат ведомственной метрологической аттестации и проверке (см. главу 7), причем для индивидуально градуируемых НСИ при аттестации взамен характеристик основной погрешности нормируют и контролируют предел допускаемых значений СКО выходного сигнала при проведении анализа одной пробы (сходимость) и СКО, характеризующее допускаемое значение изменения выходного сигнала за длительный интервал времени (воспроизводимость). Аттестация НСИ химического состава правомерна только при исследовании его метрологических характеристик в рабочих условиях, то есть в рамках алгоритма измерений по той МВИ, для которой они предназначены; отсюда следует целесообразность совместной аттестации МВИ и НСИ.

Метрологический аспект поверки заключается в контроле точностных характеристик конкретного СИ на соответствие ранее установленным нормам, т. е. основой поверки является ее контрольная функция. Поскольку в отрасли сформирована и действует система ГСХА и другая нормативно-техническая документация, согласованная с современными требованиями к точности установления химического состава черных металлов и регламентирующая точность результатов любых измерений состава продукции, в том числе и выполняемых с применением вновь вводимых в эксплуатацию СИ, основная цель аттестации НСИ в заводских условиях — выявление не действительных значений метрологических характеристик, а их соответствия требованиям ГСХА или основанных на них других нормативных документов. Следовательно, для НСИ химического состава черных металлов понятие «аттестация» и «поверка» в метрологическом плане совпадают.

Порядок проведения проверки на основе применения СО химического состава формально должен совпадать с широко распространенной процедурой поверки СИ по образцовым мерам, когда измеряется величина, воспроизводимая образцовой мерой, и результат поверки определяется путем сопоставления данных измерений с номинальным значением меры. При использовании СО химического состава в качестве образцовых мер поверка может быть только комплектной. Более того, воспроизведение аттестованных характеристик СО возможно только по определенной МВИ, включающей все обязательные для этой МВИ этапы количественного анализа. Поэтому контроль точности СИ химического состава на

основе применения СО может быть назван «поверкой СИ» лишь условно — по сути дела он всегда представляет собой «поверку МВИ», используемой для воспроизведения аттестованных характеристик СО с применением поверяемого СИ. Более того, одним из элементов «комплектной поверки МВИ» обязательно становится оператор, выполняющий измерения, так как качество воспроизведения аттестованных характеристик СО химического состава существенно зависит от его квалификации.

Из вышеизложенного следует, что с учетом специфики количественного анализа как измерительного процесса с ярко выраженной изменчивостью влияющих величин и неинформативных параметров входного сигнала, для надежной оценки погрешности результатов измерений химического состава важен не столько контроль внутренних метрологических свойств СИ, сколько аттестация каждой практически используемой методики, а также оперативный контроль, целью которого является проверка соответствия требованиям ГСХА погрешности рабочих измерений химического состава в данный момент.

Наконец, поскольку отдельно взятая проверка точности измерений, проводимая при оперативном контроле, может характеризовать результаты измерений только за короткий промежуток времени, для полной и достоверной оценки качества измерений необходимо использовать специальные приемы внутрилабораторного контроля (включая способы статистического регулирования, показанные в главе 3), а также внешнего контроля, которые позволяют дать объективную оценку качества работы аналитической лаборатории в целом.

Рассмотренные особенности измерений химического состава с использованием НСИ и применения СО для контроля их точности приводят к следующему содержанию метрологического обеспечения этого вида измерений на предприятиях отрасли: аттестация всех МВИ, предусматривающих использование НСИ, которая должна проводиться в рабочих условиях и заключаться в обосновании соответствия фактической точности результатов измерений по данной МВИ требованиям ГСХА; оперативное воспроизведение в рабочих условиях и в установленные сроки аттестованных характеристик СО с целью проверки соответствия погрешности измерений, проводимых в данное время, требованиям ГСХА (для сравнительных МВИ — с целью проверки стабильности градуировочной характеристики); аттестация НСИ, совмещенная с аттестацией МВИ путем включения в ее программу

специальиого этапа — оценки метрологических характеристик (воспроизводимости и сходимости) НСИ и обосиоваиия их соответствия требованиям ГСХА; внутрилабораториый коитроль качества измереиий с целью обобщениой проверки качества выполнеиия той или иной МВИ, работ, проводимых отдельным оператором, подразделеиием (смеиой) и т. д.; внешиий коитроль качества измереиий с целью обобщеиной проверки качества работы аиалитической лаборатории в целом. При использовании для измереиий химического состава СИ, прошедших государствеииые испытаиия и, следовательно, подлежащих поверке, их ведомствеииая аттестация ие требуется; в остальиом этапы метрологического обеспечеиия измереиий химического состава остаются теми же.

Порядок и методические схемы аттестации МВИ и НСИ химического состава, а также оперативиого коитроля точиости результатов измереиий иа осиове воспроизведения аттестованных характеристик СО и сопоставлеиия получаемых при этом даиных с устаиовленными контрольными нормативами рассмотрены в пп. 6.2—6.4; порядок проведения виешиего и виутрилабораториого коитроля, являющегося предметом аиализа при аттестации аиалитических лабораторий, изложен в главе 7.

В заключеиие этого раздела остаиовимся на возможиости использоваиия МВИ, точиость которых отличается от требоваиий ГСХА. Проведеиная в XI пятилетке аттестация большииства МВИ и НСИ, используемых иа предприятиях отрасли, на осиове сопоставления фактической точности измерений с требованиями ГСХА показала целесообразность уточнения подхода к допускаемой точности измереиий и к содержаиию понятия «соответствие требоваииям ГСХА».

При практическом примеиении МВИ химического состава для контроля качества продукции прежде всего ставится цель ее разбраковки, т. е. разделеиия партий (плавок) продукции иа содержащие компоиенты в пределах поля допуска и такие, где фактические концентрации компоиеитов выходят за эти пределы. Требования к точности измереиий не остаются одииаковым при содержаиии компоиеита в различиых участках поля допуска (иапример, в его середине и иа границе), что предопределяет иеобходимость диффереицированного подхода к качеству измереиий по МВИ, предиазначенных для контроля продукции. Ситуация существенно упрощается, если имеется резерв качества продукции, т. е. если фактичес-

кие содержания контролируемых компонентов находятся в пределах, отстоящих на определенную величину от границы поля допуска, которая регламентирована нормативно-технической документацией на марки. При наличии резерва качества и выполнения условия

$$C_г - C'_г \leqslant 1{,}64\,\sigma'_к \qquad (6.1)$$

($C_г$ — верхняя или нижняя граница поля допуска; $C'_г$ — соответственно максимальное или минимальное содержание компонента в продукции) оказывается метрологически обоснованным даже применение МВИ, для которой значение $\sigma'_к$, определяемое соотношением (6.1), превышает соответствующий показатель ГСХА.

Отсутствие резерва качества осложняет разбраковку продукции, так как даже в тех случаях, когда точность МВИ соответствует ГСХА, вблизи границы поля допуска наблюдается «зона пониженной достоверности контроля», где достоверность разбраковки резко снижается. Поскольку применение для контроля продукции МВИ более точных, чем ГСХА, на промышленных предприятиях исключено, единственным реальным способом повышения достоверности измерений химического состава вблизи границы поля допуска оказывается маркировка продукции путем усреднения двух (или нескольких) средних результатов анализа, а в случае сравнительных МВИ, кроме того, повторных измерений химическими методиками.

Поэтому в общих требованиях к аттестуемым МВИ (п. 6.2) приведены интервалы концентраций компонентов, попадающих в «зоны пониженной достоверности контроля» и требования о проведении повторных измерений даже в тех случаях, когда точность МВИ соответствует требованиям ГСХА.

С другой стороны, при достаточно большом отношении поля допуска к погрешности измерений может оказаться целесообразным разбраковка продукции методиками, уступающими ГСХА по точности, но снижающими продолжительность или стоимость анализа. Если полученный при этом результат измерений отстоит от границы поля допуска на величину, соответствующую уравнению (6.1) ($C'_г$ в этом случае — измеренное содержание компонента), его можно использовать для разбраковки металла; в противном случае — проба должна передаваться для измерений методикой, не уступающей по точности ГСХА. Приведенная ситуация аналогична рассмотренной выше при наличии резерва каче-

ства: в обоих случаях методика с повышенной величиной $\sigma'_к$ применяется для диапазона измерений, суженного по сравнению с марочным полем допуска. Следовательно, в обоснованных случаях подобные методики как при наличии резерва качества, так и без него, с учетом показанных ограничений могут (по согласованию с ИСО ЦНИИчермета) применяться для контроля продукции; при этом использование этих методик вне «зоны пониженной достоверности контроля» обеспечивает разбраковку металла с той же надежностью, что и ГСХА, хотя трудозатраты и продолжительность анализа, как правило, значительно снижаются.

6.2. Порядок и содержание метрологической аттестации МВИ и НСИ химического состава

Порядок и содержание работ по метрологической аттестации МВИ содержаний компонентов проб веществ и материалов (МВИ хиического состава) устанавливает ГОСТ 8.505—84. Введенная в действие в 1987 г. отраслевая «Методика аттестации МВИ и НСИ химического состава на предприятиях черной металлургии» (М 10—87) в значительной части основана на требованиях ГОСТ 8.504—84 и ГОСТ 8.505—84 и предусматривает не только подготовку к введению в действие в отрасли этих стандартов, но и упрощение регламентированных методическими указаниями МУ МО 14—1—3—82 правил узаконения аттестованных на предприятиях МВИ химического состава.

Согласно установленному методикой порядку ответственность за своевременную аттестацию разработанных и применяемых предприятием (организацией) МВИ химического состава несет его руководитель, который утверждает порядок планирования и проведения аттестации МВИ, а также порядок учета аттестованных МВИ на предприятии (в организации). Программа метрологической аттестации разработанной на предприятии МВИ должна включать перечень этапов аттестации и сроки их выполнения, а также назначенных руководителем предприятия исполнителей следующих работ:

1. Проверка наличия условий для метрологической аттестации МВИ, в том числе: наличия норм точности измерений; соответствия представленного на аттестацию проекта аттестата на МВИ требованиям к его структуре и изложению, а также требованиям технического зада-

ния; наличия, технического состояния и соответствия требованиям МВИ необходимых для аттестации СИ, вспомогательного оборудования, мерной посуды, реактивов и материалов; соответствия условий применения СИ требованиям нормативно-технической документации на эти СИ; соответствия методик приготовления смесей для аттестации МВИ предъявляемым к ним требованиям (при необходимости).

2. Проведение экспериментальных исследований по установлению оценок точности измерений, выполняемых по МВИ.

3. Проверка правильности выполнения экспериментальных исследований и соответствия оценок фактической точности контрольным нормативам.

4. Анализ обоснованности процедуры и нормативов контроля точности измерений (при необходимости).

5. Составление технического отчета о метрологической аттестации МВИ и проекта аттестата.

Аттестация МВИ химического состава материалов черной металлургии должна проводиться, как правило, на основе воспроизведения аттестованных характеристик ГСО или СОП (МВИ для химического анализа) или совместного измерения химического состава одних и тех же однородных производственных проб химическими и сравнительными методами (МВИ для спектрального и других физических методов анализа). При отсутствии ГСО или СОП, которые необходимы для установления показателей точности измерений, по разрешению ИСО ЦНИИчермета допускается использовать в качестве образцов для аттестации МВИ смеси (в том числе растворы) веществ и материалов, приготовленные перед аттестацией МВИ.

Процедура приготовления смесей (растворов) для аттестации, а также для построения градуировочной характеристики и оперативного контроля точности, алгоритм установления содержаний компонентов этих смесей (растворов) и характеристик погрешности должны быть оформлены в виде документа, соответствующего п. 6.5, и приведены в качестве приложения к аттестату на МВИ. Для растворов, приготовляемых в соответствии с требованиями ГОСТ 4212—76 (СТ СЭВ 810—77) или ГСХА, а также аттестатов серии «СО» и «КП» по отраслевому реестру МВИ с той же областью распространения, что и аттестуемая МВИ, разработка допол-

нительного документа не требуется; алгоритм их подготовки должен быть аналогичным приведенному в указанных документах.

Экспериментальные исследования по установлению оценок точности измерений, выполняемых по МВИ, должны проводиться по методическим схемам, которые приведены в п. 6.3, или по другим схемам, согласованным с ИСО ЦНИИчермета.

Проект аттестата на МВИ должен содержать следующие разделы: титульный лист по форме, установленной ИСО ЦНИИчермета; вводная часть; метод измерений; СИ, вспомогательные устройства, реактивы и материалы; условия выполнения измерений (при необходимости); подготовка к выполнению измерений; выполнение измерений; вычисление результата измерений; нормы точности измерений и оперативный контроль их соблюдения; требования безопасности; требования к квалификации оператора (при необходимости). При наличии ГСХА (стандарта СЭВ) с той же областью распространения построение аттестата на МВИ должно соответствовать структуре и содержанию ГСХА (стандарту СЭВ).

В вводной части аттестата на МВИ должны быть определены конкретные цели, для достижения которых разработана МВИ, в том числе наименование контролируемого объекта (например, «стали углеродистые и низколегированные»), определяемый компонент, диапазон измерений по МВИ, предельно допускаемые содержания влияющих на результаты анализа компонентов (или отношения их содержаний к содержанию определяемого компонента). Раздел «Метод измерений» должен содержать наименование метода, принцип (физический или физико-химический), положенный в основу метода и его сущность.

Раздел «СИ, вспомогательные устройства, реактивы и материалы» должен включать их перечень, необходимый для выполнения измерений со ссылками на нормативно-техническую документацию, по которой они производятся. Сведения о реактивах должны также включать наименование квалификации, сорта, марки. Для каждого экземпляра индивидуально аттестованных НСИ следует приводить номер свидетельства о метрологической аттестации; для СО — тип, категорию, номер по соответствующему реестру (или указывать, что применяемые СО должны соответствовать области распространения МВИ). В разделе «Условия выполнения изме-

рений» при необходимости указывают допускаемые диапазоны измерений факторов (температуры, давления, влажности и т. д.), определяющих условия выполнения измерений.

В разделе «Подготовка к выполнению измерений» регламентируются: все подготовительные операции (порядок приведения СИ в рабочее состояние, способы установления градуировочной характеристики и т. д.); сроки хранения растворов с ограниченной стабильностью; однородные пробы веществ и материалов для построения градуировочной характеристики (при необходимости) с указанием нормативно-технической документации, в соответствии с которой установлен их химический состав. В случае использования смесей (растворов) для аттестации и построения градуировочной характеристики, получаемых в соответствии с документами, содержание которых приведено в п. 6.5, раздел должен включать значения массовых долей компонентов каждой смеси и характеристики их погрешностей. Раздел «Выполнение измерений», который допускается объединять с предыдущим, устанавливает: массу навески (для химических МВИ), число и способы взятия навесок, порядок проведения «холостого опыта» (при необходимости), последовательность операций для получения результата измерений и их описание, включая операции устранения мешающих компонентов пробы при их наличии.

Раздел «Вычисление результата измерений» включает способы расчета и формулы для определения по полученным экспериментальным данным значения массовой доли компонента в производственных пробах; общие требования к обеспечению точности результатов анализа, которые допускается выносить в отдельный раздел аттестата (или специальный документ), регламентирующий общие требования к проведению анализа.

Общие требования к обеспечению точности результатов химического анализа должны включать указания о том, что: массовую долю компонента в пробе определяют в двух параллельных навесках; среднее арифметическое результатов двух измерений принимают за окончательный результат анализа; максимальное расхождение между результатами параллельных измерений не должно превышать приводимые в аттестате допускаемые (для доверительной вероятности $P=0{,}95$) расхождения между результатами двух (d_2) параллельных измерений.

Если это расхождение превышает допускаемое, проводят повторные измерения; если и при повторных измерениях максимальное расхождение превысит допускаемую величину, результат анализа признают неверным, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших повышенное рассеивание результатов параллельных измерений.

Общие требования к обеспечению точности сравнительных измерений должны включать указание о том, что: массовую долю компонента в пробе определяют как среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений; если расхождение между результатами параллельных измерений превышает приведенное в аттестате допускаемое значение d_2, проводят еще одно измерение; если максимальное расхождение результатов трех параллельных измерений превышает приведенную в аттестате величину d_3, серию измерений повторяют (или используют для измерений дублирующую пробу), если при повторных измерениях расхождение между результатами двух измерений превышает допускаемое значение, анализ данной пробы аттестованной методикой прекращают, пробу передают на химический анализ.

Если для трех последовательно анализируемых проб расхождения между результатами двух измерений превышают допускаемые значения d_2, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших повышенное рассеивание результатов параллельных измерений.

Допускается вносить изменения в общие требования к обеспечению точности результатов анализа (включая получение результатов на основе одного измерения), если аналогичные изменения регламентируются ГСХА или согласованы с ИСО ЦНИИчермета.

Раздел «Нормы точности измерений и оперативный контроль их соблюдения» должен содержать: допускаемые значения предела Δ (без учета знака) возможных значений погрешности результатов анализа; допускаемые расхождения между результатами двух (трех) параллельных измерений d_2 (d_3); допускаемые расхождения между двумя результатами анализа одной пробы, полученными в различных условиях (разными исполнителями, в разное время и т. д.) $d_к$ (для сравнения результатов химических или химических и сравнительных измерений) и $d_в$ (для сравнения результатов сравнительных измерений); допускаемые отличия δ результатов анализа

стандартных образцов от аттестованного значения (или аналогичные данные для других образцовых мер), необходимые для интерпретации результатов оперативного контроля точности измерений; величину ε зоны переконтроля результатов анализа вблизи границы поля допуска (при необходимости); допускаемые отличия $\delta_{ст}$ результатов воспроизведения аттестованной характеристики стандартного образца от ее значения при контроле стабильности градуировочной характеристики (для сравнительных МВИ при необходимости); алгоритм оперативного контроля точности измерений, который допускается включать в отдельный раздел аттестата (вместе с нормами точности) или в специальный документ, регламентирующий общие требования к проведению анализа однотипными методиками.

Значения Δ, d_2, d_3, $d_к$ и $d_в$ определяют для доверительной вероятности $P=0{,}95$ по соотношениям: $\Delta=2{,}2\sigma_к$, $d_2=2{,}3\sigma_к$, $d_3=2{,}8\sigma_к$, $d_к=2{,}77\sigma_к$ для химических измерений. Для сравнительных МВИ вместо $\sigma_к$ используют $\sigma_в$. Значение δ принимается равным $1{,}44\sigma_к$ ($1{,}44\sigma_в$) для химических (сравнительных) МВИ ($P=0{,}85$). При контроле стабильности градуировочных характеристик $\delta_{ст}$ принимается равным $1{,}64\sigma_в$ ($P=0{,}90$). Величина ε определяется для односторонней доверительной вероятности $P=0{,}95$: $\varepsilon=1{,}64\sigma_к$ для химических и $\varepsilon=1{,}64\sigma_в$ для сравнительных измерений. Допускается использовать другие значения доверительной вероятности при назначении контрольных нормативов оперативного контроля точности измерений, если это предусмотрено ГСХА или согласовано с ИСО ЦНИИчермета.

Если ГСХА нормируют только значения d_2 (d_3) и отсутствуют нормы точности измерений в методических указаниях МУ МО 14—1—61—87, величины Δ, $d_к$ ($d_в$) определяют по указанным выше соотношениям, принимая $\sigma_к$ ($\sigma_в$) равными $0{,}43d_2=0{,}36d_3$. Для МВИ отраслевого применения допускается приводить фактические значения показателей точности измерений, если точность аттестуемой методики существенно выше нормативной. Форма и пример составления таблицы норм. точности и контрольных нормативов приведены в табл. 6.1.

Алгоритм оперативного контроля точности результатов химического анализа должен включать указание о том, что: не реже одного раза в смену или одновременно с группой производственных проб в тех же условиях анализируют стандартный образец с общим химическим

ТАБЛИЦА 6.1

НОРМЫ ТОЧНОСТИ И НОРМАТИВЫ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА В СТАЛИ, %

а) Кулонометрическая методика

Массовая доля углерода[1]	Δ^2	Допускаемые расхождения		δ^1
		$d_к^2$	$d_в^1$	
От 0,01 до 0,02	0,003	0,004	0,003	0,002
Свыше 0,02 до 0,04	0,004	0,006	0,006	0,004
» 0,04 » 0,10	0,007	0,008	0,008	0,005
» 0,10 » 0,20	0,009	0,011	0,013	0,008
» 0,20 » 0,40	0,013	0,017	0,017	0,010
» 0,40 » 0,80	0,020	0,025	0,025	0,015

б) Фотоэлектрическая методика спектрального анализа

Массовая доля углерода[3]	Δ^3	Допускаемые расхождения		$\delta_{ст}^3$
		$d_в^3$	d_2^3	
От 0,01 до 0,02	0,004	0,005	0,003	0,003
» 0,02 » 0,04	0,007	0,009	0,006	0,005
» 0,04 » 0,10	0,010	0,013	0,008	0,007
» 0,10 » 0,20	0,016	0,020	0,012	0,010
» 0,20 » 0,40	0,020	0,025	0,016	0,013
» 0,40 » 0,80	0,04	0,05	0,03	0,025

[1] По ГОСТ 12344—78
[2] В соответствии с табл. 3.12
[3] По ГОСТ 18895—81.

составом, соответствующим методике анализа, тип стандартного образца и периодичность контроля устанавливается руководителем лаборатории; максимальное расхождение между результатами параллельных измерений массовой доли компонента в СО не должно превышать допускаемое; средний результат анализа СО не должен отличаться от аттестованного значения больше чем на величину δ; если максимальное расхождение между результатами параллельных измерений или (и) отклонение результата анализа СО от аттестованного значения превышает допускаемые величины, проводят повторные измерения; если и при повторных измерениях хотя бы одно из указанных расхождений превысит допускаемую величину, результаты анализа производственных проб признают неверными, измерения прекращают до выявле-

ния и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Все результаты, отличающиеся от границ марки меньше чем на ε, подлежат повторному определению с установлением массовой доли компонента в пробе как общего среднего первичного и повторного результатов анализа.

Алгоритм оперативного контроля точности сравнительных измерений без внесения поправок в результаты анализа должен включать указания о том, что: не реже одного раза в смену определяют аттестованные в СОП значения концентрации компонентов (или значения выходного сигнала), близкие к верхней и нижней границам диапазона измерений (при одностороннем пределе массовой доли компонента в нормативно-технической документации на марки — к регламентированной границе диапазона измерений); если полученное значение массовой доли компонента в СОП (или выходного сигнала) отличается от аттестованного больше, чем на $\delta_{ст}$, измерения прекращают и проводят восстановление градуировочной характеристики (если возможность регулировки предусмотрена схемой НСИ) или повторное установление параметров градуировочной характеристики.

Все результаты, отличающиеся от границ марки меньше чем на ε, подлежат повторному определению сравнительной методикой с установлением массовой доли компонента в пробе как общего среднего первичного и повторного результатов анализа; если общее среднее отличается от границы марки меньше чем на 0,7ε, проба передается на контроль химическими методиками анализа; если результат химического анализа отличается от результата сравнительных измерений больше чем на $d_к$, повторяют измерения химической методикой; если и повторный результат анализа отличается от полученного на НСИ больше, чем на допускаемое значение, результат измерений признают неверным, выясняют и устраняют причины, приведшие к получению неверного результата измерений на НСИ.

Порядок внесения поправок в результаты измерений определяется для каждого вида НСИ с учетом его аналитических и конструктивных особенностей.

Допускается вносить изменения в алгоритм оперативного контроля точности измерений, если аналогичные изменения регламентируются ГСХА или согласованы с ИСО ЦНИИчермета.

Для МВИ, регламентированных ГСХА, аттестатами

серии «СО» по отраслевому реестру МВИ, а также аттестатами на МВИ отраслевого применения допускается приводить фактические значения показателей точности измерений, если точность измерений по МВИ существенно выше требований, установленных в таблице этого раздела.

Раздел «Требования безопасности» должен соответствовать требованиям ГОСТ 1.26—77 и содержать описание специфических для данной методики правил соблюдения техники безопасности, а также документ, в соответствии с которым проводят инструктаж персонала лаборатории. Допускается замена текста раздела ссылкой на этот документ, если в нем полностью предусмотрены правила техники безопасности, выполнение которых необходимо при использовании МВИ.

При одновременной аттестации МВИ и НСИ в программу аттестации дополнительно включаются следующие пункты: подготовка технической документации на НСИ; подготовка НСИ, вспомогательных средств и материалов к аттестации; установление типов ГСО (СОП), необходимых для аттестации и проверка их наличия или получение; проверка состояния и комплектности технической документации на НСИ, внешний осмотр и опробование СИ; экспериментальное исследование метрологических характеристик НСИ; оформление протокола о метрологической аттестации, проекта свидетельства о метрологической аттестации НСИ и его утверждение. НСИ должны быть представлены на аттестацию вместе с технической документацией и вспомогательным оборудованием, необходимым для их нормального функционирования. В комплект технической документации, представляемой на аттестацию НСИ, должны входить: документ, в котором указаны требования к метрологическим характеристикам и условиям применения НСИ; техническое описание и инструкция по эксплуатации (или заменяющий их объединенный документ).

При проведении метрологической аттестации НСИ должны быть выполнены следующие операции: проверка состояния и комплектности технической документации на НСИ; проверка комплектности СИ и вспомогательного оборудования, необходимого для его нормального функционирования; проверка наличия СО, предназначенных для экспериментального исследования метрологических характеристик СИ и свидетельств на них; проверка выполнения мер безопасности в соответствии с ин-

струкцией по эксплуатации НСИ; внешний осмотр НСИ и его опробование; экспериментальное исследование метрологических характеристик СИ; обработка результатов экспериментального исследования; анализ результатов аттестации и принятие решений о пригодности (непригодности) НСИ для применения; оформление результатов метрологической аттестации. При получении отрицательных результатов по одной из указанных операций метрологическая аттестация НСИ прекращается до устранения обнаруженного несоответствия СИ предъявляемым требованиям.

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено соответствие НСИ следующим требованиям: представленные на аттестацию СИ должны быть полностью укомплектованы; НСИ не должны иметь механических повреждений или неисправностей, которые могут повлиять на нормальное функционирование СИ. Опробование проводят на НСИ, полностью подготовленном к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (или с заменяющим ее документом). При опробовании проверяется работоспособность НСИ. Экспериментальное исследование метрологических характеристик НСИ проводится в рабочих условиях выполнения измерений и режимах, установленных проектом аттестата на МВИ (или рекомендованных инструкцией по эксплуатации). При положительных результатах работ, выполненных в соответствии с программой, оформляют протокол (см. п. 6.3.2.4) и свидетельство (см. п. 6.3.2.5) о метрологической аттестации НСИ.

Срок действия свидетельства о метрологической аттестации НСИ устанавливается не более 5 лет. Продление срока действия свидетельства на НСИ выполняется по результатам их периодической аттестации, проводимой по тем же методическим схемам, что и первичная аттестация, в порядке, установленном на предприятии (в организации). Результаты периодической аттестации НСИ (в том числе и результаты экспериментальных исследований, выполненных после ремонта НСИ или при выявлении нарушений условий его эксплуатации) оформляются дополнением к отчету об аттестации МВИ.

Отчет о метрологической аттестации МВИ должен содержать следующие разделы: назначение и область применения МВИ; заключение о наличии условий, необходимых для проведения аттестации МВИ; сведения о СИ, ГСО (СОП) и смесях (при необходимости), использованных для аттестации; результаты эксперимен-

тальных исследований, предусмотренных программой метрологической аттестации МВИ; значение показателей точности измерений; обоснование алгоритма и нормативов оперативного контроля точности (в случае отличия от типового алгоритма и нормативов, установленных ИСО ЦНИИчермета); вывода о соответствии значений показателей точности измерений, выполняемых по МВИ, установленным нормам; предложения по утверждению аттестата на МВИ.

При положительных результатах метрологической экспертизы материалов аттестации МВИ отчет, подписанный должностными лицами, проводившими аттестацию, утверждается в установленном на предприятии (в организации) порядке. Аттестат на МВИ утверждается руководителем предприятия (организации) без ограничения срока действия[1]. МВИ подлежит пересмотру при ужесточении норм точности измерений, если результаты экспериментальных исследований, выполненных при аттестации МВИ, не соответствуют вновь установленным нормам.

При аттестации методик отраслевого применения отчет об аттестации, подписанный лицами, проводившими аттестацию, и утвержденный руководителем предприятия (организации), совместно с проектом аттестата направляется для экспертизы и утверждения в ИСО ЦНИИчермета (или базовую организацию метрологической службы). Экспертиза проводится в месячный срок со дня поступления материалов, если не будет выявлена необходимость в дополнительной информации или некомплектность поступивших материалов; в противном случае срок экспертизы — не более месяца со дня поступления требуемой информации или недостающих материалов.

6.3. Методическая схема аттестации МВИ и НСИ

При метрологической аттестации МВИ по принятой в отрасли методической схеме заключение о соответствии точности измерений методиками химического анализа дается на основе сравнения среднего значения абсолютных величин разностей между воспроизведенными и аттестованными значениями содержания компонента в СО для установленной совокупно-

[1] Отмена ограничения срока действия аттестованных МВИ для контроля продукции, утвержденных ИСО ЦНИИчермета до 01.07.87 г., выполняется руководителем предприятия (организации).

сти результатов с допускаемым значением $П_т$; при этом, в целях упрощения процедуры аттестации исключена раздельная оценка показателей правильности и воспроизводимости. При аттестации сравнительных методик сравнению с допускаемым значением $П_т$ подлежит среднее значение абсолютных величин разностей между средними результатами измерений химического состава одних и тех же производственных проб аттестуемой и химической методиками для установленной совокупности результатов.

Допускаемые значения $П_т$ регламентированы в предположении нормального распределения средних результатов измерений состава с учетом распределения среднего значения абсолютных величин разностей между воспроизведенными и аттестованными значениями в СО либо среднего значения абсолютных величин разностей между результатами сравнительных и химических измерений. При этом принято, что точность аттестуемой методики химического анализа удовлетворяет предъявляемым требованиям, если неисключенная систематическая составляющая погрешности результатов измерений не превышает $0{,}5\ \sigma_{к,о}$, а СКО $\sigma'_к$, характеризующее воспроизводимость измерений, превышает нормированное значение $\sigma_{к,о}$ не более чем в 1,1 раза. Точность сравнительной методики удовлетворяет предъявляемым требованиям, если между результатами анализа сравнительной и химической методиками отсутствует существенное систематическое расхождение и СКО $\sigma'_к$, характеризующее воспроизводимость сравнительных измерений, не превышает $1{,}1\ \sigma_{к,о}$. При назначении контрольных нормативов вероятность ошибки второго рода (то есть вероятность аттестовать МВИ, точность которой не удовлетворяет установленным требованиям) принята не превышающей 0,10.

6.3.1. Оценка точности измерений при аттестации МВИ

Оценка соответствия точности измерений по аттестуемой МВИ выполняется: для методик химического анализа на основе воспроизведения аттестованных характеристик в ГСО (СОП для контроля продукции); для сравнительных методик на основе измерений химического состава производственных проб аттестуемой и химической методиками.

Показатели точности, подлежащие контролю при аттестации методик химического анализа: среднее значение $П_т$ абсолютных величин разностей между значением аттестованной в СО характеристики и результатами ее воспроизведения, суммарно характеризующее точность измерений; среднее значение $П_{сх}$ разности между наибольшим и наименьшим результатами параллельных измерений, характеризующее сходимость измерений и выраженные в долях $\sigma_к$ или d_2.

Показателем точности, подлежащим контролю при аттестации сравнительных МВИ с применением НСИ, является среднее значение $П_т$ абсолютных величин разностей между средними результатами измерений состава одних и тех же производственных проб, полученных аттестуемой $\overline{C}_{атт}$ и химической $\overline{C}_{хим}$ методиками, выраженное в долях $\sigma_к$ или d_2, которое суммарно характеризует точность измерений. Допускается вместо значений $\overline{C}_{хим}$ использовать средние результаты, полученные аттестованной сравнительной МВИ в порядке, который установлен п. 6.3.1.3, или проводить оценку точности сравнительных измерений на основе воспроизведения аттестованных характеристик СОП для контроля продукции, соответствующих производственным пробам по составу и физико-химическим свойствам, влияющим на результаты измерений, в порядке, который установлен п. 6.3.1.2.

Показатели точности МВИ контролируются во всем диапазоне варьирования содержания компонента, для которого предназначена аттестуемая методика, или для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений. Если нормативно-техническая документация на марки материалов нормирует содержание компонента односторонним пределом («не более» или «не менее»), допускается контроль метрологических характеристик только вблизи регламентированного предела.

В тех случаях, когда МУ МО 14—1—61—87 не содержит нормированного значения $\sigma_к$ для аттестации МВИ и отсутствует ГСХА, его ограничивают, исходя из нормативно-технической документации на марки материалов в соответствии с требованием $\sigma_к \leqslant 1{,}8r$, где r — единица последнего разряда значащих цифр в нормированной границе поля допуска (например, если нормативно-технический документ регламентирует содержание элемента «не более 0,15%, $r = 0{,}01\%$). Ис-

ходя из фактической точности анализа, значение $\sigma_к$, как правило, принимают равным $(0{,}4—0{,}7)r$.

Не допускается произвольное исключение результатов измерений независимо от их величины (кроме грубых промахов), так как это может привести к неверным выводам, получаемым при математической обработке данных. Все результаты измерений должны поступать на обработку со следующим числом значащих цифр:

Интервал концентрации, %	Число значащих цифр
$<0{,}1$	2
0,1—10	3
$\geqslant 10$	4

6.3.1.1. Порядок выполнения измерений

При экспериментальной оценке точности измерений на основе воспроизведения аттестованных значений СО в контролируемом диапазоне концентраций первоначально выполняют $к=50$ серий (по $n=2$ или $n=3$ параллельных измерений в каждой) воспроизведения аттестованных характеристик ГСО или СОП для контроля продукции. По полученным данным в соответствии с п. 6.3.1.2 вычисляют значение $П_т$, которое сравнивают с допускаемым ($Д_т$) и недопускаемым ($Н_т$) значениями. При $П_т \leqslant Д_т$ или $П_т \geqslant Н_т$ измерения прекращают; при $Д_т < П_т < Н_т$ проводят дополнительные измерения группами по 10 серий с математической обработкой и оценкой ее результатов после проведения каждой группы измерений. При $к=100$ измерения прекращают.

При экспериментальной оценке точности измерений на основе измерений состава производственных проб аттестуемой и химической методиками первоначально выполняют по два параллельных измерения каждой из $к'=50$ производственных проб. По полученным данным в соответствии с п. 6.3.1.3 вычисляют значение $П'_т$, которое сравнивают с допускаемым ($Д'_т$) и недопускаемым ($Н'_т$) значениями. При $П'_т \leqslant Д'_т$ или $П'_т \geqslant Н'_т$ измерения прекращают; при $Д'_т < П'_т < Н'_т$ проводят дополнительные измерения группами по 10 производственных проб с математической обработкой и оценкой ее результатов после проведения каждой группы измерений. При $к'=100$ измерения прекращают.

6.3.1.2. Оценка точности измерений химическими МВИ

Для оценки точности измерений по данным $\kappa=50$ серий воспроизведения аттестованных характеристик СО вычисляют: среднее арифметическое $(\overline{C})$ результатов параллельных измерений в каждой серии; величины $\delta_т$

$$\delta_т = |\overline{C} - C^0| : \sigma_к \qquad (6.2)$$

или

$$\delta_т = |\overline{C} - C^0| : d_2; \qquad (6.3)$$

показатель точности измерений $П_т$

$$П_т = (\Sigma \delta_т) : k, \qquad (6.4)$$

где $\Sigma\delta_т$ — сумма значений $\delta_т$.

Если при $\kappa=50$ $П_т \leqslant Д_т$, измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий соответствие точности измерений аттестуемой методикой установленным требованиям. При $\kappa=50$ и $П_т \geqslant Н_т$ измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий несоответствие точности измерений аттестуемой методикой установленным требованиям. При $\kappa=50$ $Д_т < П_т < Н_т$ измерения,

ТАБЛИЦА 6.2

ДОПУСКАЕМЫЕ ($Д$) И НЕДОПУСКАЕМЫЕ ($Н$) ЗНАЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТУЕМОЙ МВИ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НСИ

$k(k')$	$Д_т$	$Н_т$	$Д'_т$	$Н'_т$	$Д_в$	$Н_в$	$Д_{сх}$	$Н_{сх}$	$Д_{сх}$	$Н_{сх}$
							$n=2$		$n=3$	
					В долях $\sigma_к(\sigma_в)$					
50	0,75	1,0	1,1	1,4	0,85	1,1	—	—	—	—
60	0,75	1,0	1,1	1,3	0,85	1,1	—	—	—	—
70	0,80	1,0	1,1	1,3	0,85	1,1	—	—	—	—
80	0,80	1,0	1,1	1,3	0,95	1,0	—	—	—	—
90	0,80	0,95	1,1	1,2	0,95	1,0	—	—	—	—
100	0,80	—	1,1	—	0,95	—	—	—	—	—
					В долях d_2					
50	0,35	0,45	0,45	0,60	0,40	0,55	0,35	0,45	0,55	0,65
60	0,35	0,45	0,45	0,55	0,40	0,55	0,35	0,45	0,55	0,65
70	0,35	0,45	0,45	0,55	0,40	0,55	0,35	0,45	0,55	0,65
80	0,35	0,45	0,45	0,55	0,40	0,55	0,35	0,45	0,55	0,65
90	0,35	0,45	0,45	0,55	0,40	0,55	0,35	0,40	0,55	0,65
100	0,35	—	0,45	—	0,40	—	0,35	—	0,55	—

вычисления и оценку продолжают в порядке, установленном п. 6. 3. 1. 1.

При $к=100$ измерения прекращают; если $П_т \leqslant Д_т$, принимают, что точность измерений соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что погрешность результатов измерений аттестуемой МВИ превышает нормативную. Значения $Д_т$ и $Н_т$ приведены в табл. 6. 2.

Оценка сходимости измерений выполняется в соответствии с п. 6.3.2.2.

6.3.1.3. Оценка точности измерений сравнительными МВИ

Для оценки точности измерений по данным анализа каждой из $к'=50$ производственных проб вычисляют: средние арифметические результаты параллельных измерений аттестуемой ($\overline{C}_{атт}$) и химической ($\overline{C}_{хим}$) методиками; величины $R_т$

$$R_т = |\overline{C}_{атт} - \overline{C}_{хим}| : \sigma_к \qquad (6.5)$$

или

$$R_г = |\overline{C}_{атт} - \overline{C}_{хим}| : d_2; \qquad (6.6)$$

показатель точности измерений $П'_т$

$$П'_т = (\Sigma R_т) : к', \qquad (6.7)$$

где $\Sigma R_т$ — сумма значений $R_т$.

Если при $к'=50$ $П'_т \leqslant Д'_т$, измерения прекращают, полученый результат интерпретируют как подтверждающий соответствие точности измерений аттестуемой методикой установленным требованиям. При $к'=50$ $П'_т \geqslant Н'_т$ измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий несоответствие точности измерений аттестуемой методикой установленным требованиям. При $к'=50$, $Д'_т < П'_т < Н'_т$ измерения, вычисления и оценку продолжают в порядке, установленном п. 6.3.1.1.

При $к'=100$ измерения прекращают; если $П'_т \leqslant Д'_т$, принимают, что точность измерений соответствует предъявляемым требованиям; в противном случае принимают, что погрешность результатов измерений аттестуемой МВИ не соответствует требованиям. Значения $Д'_т$ и $Н'_т$ приведены в табл. 6. 2.

6.3.2. Оценка метрологических характеристик НСИ

Оценка соответствия метрологических характеристик НСИ установленным требованиям выполняется на основе воспроизведения аттестованных характеристик СО. Метрологическими характеристиками, уровень которых подлежит контролю при аттестации НСИ, являются: среднее значение $П_{сх}$ разности между наибольшим и наименьшим результатами параллельных измерений, характеризующее сходимость измерений и выраженное в долях d_2; среднее квадратическое отклонение $П_в$ средних результатов воспроизведения аттестованных значений в СО, характеризующее их рассеивание во время относительно общего среднего (воспроизводимость измерений) и выраженное в долях $\sigma_в$ или d_2.

Метрологические характеристики контролируют на основе не менее 50 средних результатов воспроизведения аттестованных содержаний СО в контролируемом диапазоне концентраций. Каждый средний результат вычисляют на основании двух или трех параллельных измерений содержания аттестованного в СО компонента. Допускается контролировать метрологические характеристики НСИ на основе измерений содержаний компонентов в достаточно однородных пробах.

6.3.2.1. Порядок выполнения измерений

Измерения выполняют в соответствии с проектом аттестата на МВИ. Допускается выполнять измерения при аттестации НСИ в условиях и режимах, рекомендованных инструкцией по эксплуатации. Первоначально выполняют 50 серий воспроизведений аттестованных характеристик ГСО или СОП для контроля продукции. Интервал между проведением двух серий измерений должен быть не менее 1 ч. По полученным данным в соответствии с п. п. 6. 3. 2. 2. или 6. 3. 2. 3 вычисляют контролируемые показатели, которые сравнивают с допускаемыми и недопускаемыми значениями в порядке, аналогичном п. 6. 3. 1. 1.

6.3.2.2. Оценка сходимости измерений

Для оценки сходимости измерений по данным $к=50$ серий воспроизведения аттестованных характеристик СО вычисляют: величины R

$$R = (C_{max} - C_{min}) : d_2; \qquad (6.8)$$

показатель сходимости $П_{сх}$

$$П_{сх} = (\Sigma R) : к, \qquad (6.9)$$

где C_{max} и C_{min} — максимальный и минимальный результат в серии измерений; ΣR — сумма значений R.

Если при $к = 50$ $П_{сх} \leqslant Д_{сх}$, измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий соответствие сходимости измерений предъявляемым требованиям. При $к = 50$ и $П_{сх} \geqslant Н_{сх}$ измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий несоответствие сходимости измерений установленным требованиям. При $к = 50$ и $Д_{сх} < П_{сх} < Н_{сх}$ измерения, вычисления и оценку продолжают в порядке, установленном п. 6. 3. 1. 1.

При $к = 100$ измерения прекращают; если $П_{сх} \leqslant Д_{сх}$, принимают, что сходимость измерений соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что рассеивание результатов параллельных измерений превышает допускаемое. Значения $Д_{сх}$ и $Н_{сх}$ приведены в табл. 6. 4.

6.3.2.3. Оценка воспроизводимости измерений

Для оценки воспроизводимости измерений по данным $к = 50$ серий воспроизведений аттестованных характеристик СО вычисляют: среднее арифметическое $(\overline{C})$ результатов параллельных измерений в каждой серии; общее среднее $(\overline{\overline{C}})$ по сериям измерений отдельно для каждого СО

$$\overline{\overline{C}} = (\Sigma \overline{C}) : к, \qquad (6.10)$$

отклонения $\delta_в$ значений $\overline{C}$ от соответствующего общего среднего $\overline{\overline{C}}$, выраженные в долях $\sigma_в$ или d_2

$$\delta_в = (\overline{C} - \overline{\overline{C}}) : \sigma_в \qquad (6.11)$$

или

$$\delta_в = (\overline{C} - \overline{\overline{C}}) : d_2; \qquad (6.12)$$

СКО, характеризующее воспроизводимость измерений в долях $\sigma_{в,о}$ или d_2, вычисленное по результатам воспроизведения аттестованных характеристик каждого СО

$$S = \sqrt{\Sigma \delta_в^2/(к - 1)}, \qquad (6.13)$$

показатель сходимости $П_в$ измерений на НСИ

$$П_в = \sqrt{\frac{(\kappa_1 - 1)\, S_1^2 + (\kappa_2 - 1)\, S_2^2 + \ldots}{(\kappa_1 - 1) + (\kappa_2 - 1) + \ldots}}, \qquad (6.14)$$

где κ_1, κ_2, ... — число серий измерений по отдельным СО.

Если при $\kappa = 50$ $П_в \leqslant Д_в$, измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий соответствие воспроизводимости измерений на НСИ установленным требованиям. При $\kappa = 50$ и $П_в \geqslant Н_в$ измерения прекращают, полученный результат интерпретируют как подтверждающий несоответствие воспроизводимости измерений на НСИ установленным требованиям. При $\kappa = 50$ и $Д_в < П_в < Н_в$ измерения и оценку продолжают в порядке, установленном п 6.3.1.1.

При $\kappa = 100$ измерения прекращают; если $П_в \leqslant Д_в$, принимают, что воспроизводимость измерений соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что рассеивание средних результатов измерений на НСИ во времени вокруг их общего среднего превышает допускаемое. Значения $Д_в$ и $Н_в$ приведены в табл. 6.4.

6.3.2.4. Форма и пример заполнения протокола метрологической аттестации находящихся в обращении НСИ

ПРОТОКОЛ

метрологической аттестации квантометра «Поливак Е-600» № 105

1. Общие данные об аттестуемом средстве измерений	Импортный оптический вакуумный квантометр «Поливак Е—600» № 105 предназначен для измерения химического состава углеродистых и низколегированных сталей. Аттестуется _____ (Впервые или повторно) Дата предыдущей аттестации _____
2. Метрологические характеристики	1) Сходимость измерений концентрации углерода, марганца, кремния, фосфора, серы, хрома, никеля, меди, титана, алюминия. 2) Воспроизводимость измерений концетрации тех же элементов.
3. Методы исследований	Воспроизведение аттестованных характеристик СО (указываются номера СО и использованные аттестованные характеристики).
4. Операции исследований	В условиях, регламентируемых проектом аттестата на МВИ, проведено 50 серий воспроизведений аттестованных характеристик в СО по 2 измерения в каждой с интервалами между сериями 1 час.

Продолжение

5. Результаты измерений и их обработка	Результаты измерений и их обработка приведены в отчете по аттестации МВИ и НСИ. Обработка результатов проводилась в соответствии с методикой М 10—87.
6. Выводы	1) Сходимость измерений по всем элементам соответствует требованиям ГОСТ_____ 2) Воспроизводимость измерений по всем элементам соответствует требованиям ГОСТ

Руководитель метрологической службы (ЦЗЛ) предприятия (организации) _____ (Инициалы и фамилия)

Исполнители: _____ (Инициалы, фамилия и должность)

6.3.2.5. Форма и пример заполнения свидетельства о метрологической аттестации НСИ

Нижнетагильский металлургический комбинат им. В. И. Ленина

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о метрологической аттестации средств измерений

Наименование средства измерений: Импортный оптический вакуумный квантометр «Поливак Е-600» № 105, принадлежащий НТМК.
Назначение средства измерений: измерение химического состава углеродистых и низколегированных сталей при контроле продукции.
Диапазон и точность измерений: 0,05—1,0% C; 0,1—1,8% Mn; 0,02—1,2% Si; 0,005—0,06% P; 0,005—0,06% S; 0,02—1,5% Cr; 0,03—0,3% Cu; 0,01—0,2% Ti; 0,01—0,05% Al; 0,02—1,5% Ni.

Точность измерений по ГОСТ _____

Результаты аттестации:

№ п/п	Наименование метрологических характеристик	Полученные значения метрологических характеристик	Погрешность определения метрологических характеристик
1.	Сходимость измерений	$П_{сх} \leqslant 0{,}35$ при $к = 50$	Соответствует нормам ГОСТ _____
2.	Воспроизводимость измерений	$П_{в} \leqslant 0{,}85$ при $к = 50$	Соответствует нормам ГОСТ _____

По результатам метрологической аттестации (протокол №_____ от _____ 19_____ г.) средство измерений допускается к применению в качестве рабочего.

Повторную аттестацию (поверку) проводить в соответствии с методикой М 10—87. Очередную аттестацию (поверку) провести не позднее _____ 19_____г.

Директор Нижнетагильского металлургического комбината _____ (Инициалы, фамилия)

М. П.

6.4. Контроль реактивов на базе применения ГСО

Порядок и содержание работ по контролю химических реактивов на базе применения ГСО для химического анализа (далее — контроль реактивов) на предприятиях (в организациях) черной металлургии, имеющих соответствующие требованиям показатели внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий, устанавливает методика М 11—87, разработанная на основании указания Госстандарта (письмо Управления госнадзора и территориальных органов от 23.02.87 г. № 10/46—282).

Методика не распространяется на применение реактивов для измерений по МВИ, которые не обеспечены ГСО, выпускаемыми ИСО ЦНИИчермета и УралНИИЧМ.

Контроль реактивов проводится аналитической лабораторией предприятия (организации) с целью проверки их пригодности для контроля продукции по конкретным стандартизованным (аттестованным) МВИ с заданной точностью. Контролю подлежат реактивы отечественного и зарубежного производства, выпускаемые серийно без указания гарантийного срока хранения или после его окончания, а также изготовленные разовыми партиями научно-исследовательскими организациями. Для реактивов, выпущенных согласно соответствующей нормативно-технической документации и прошедших по истечении гарантийного срока контроль по методике М 11—87, дополнительная проверка точности их параметров по этой документации не требуется.

Действие методики М 11—87 на предприятии (в организации) должно быть прекращено в случае: получения рекламации по химическому составу продукции (для МВИ, использованных для аналитического контроля забракованной продукции); неудовлетворительных показателей внешнего контроля за предыдущий год (для всех используемых МВИ).

Основанием для возобновления действия методики является устранение причин недостаточной точности измерений и издание распоряжения главного инженера или начальника ЦЗЛ с мероприятиями, обеспечивающими требуемую достоверность аналитического контроля.

Контролируемые реактивы должны находиться в потребительской таре, соответствующей требованиям

ГОСТ 3885—73, в том числе имеющей этикетку, предусмотренную этим стандартом. Кроме того, на таре должна быть наклейка с указанием срока повторного контроля реактива и его лабораторного номера.

Контроль постоянно используемых реактивов проводится не реже 1 раза в квартал непосредственно в рабочих условиях на основе воспроизведения аттестованных характеристик C^0 ГСО стандартизованной или аттестованной МВИ химического состава, предусматривающей применение контролируемого реактива. Для периодически (реже 1 раза в квартал) используемых реактивов их контроль проводится во время каждого случая применения. Если реактив используется в нескольких МВИ, его контроль проводится по МВИ состава наиболее массового на данном предприятии вида продукции (или продукции наиболее ответственного назначения).

При проведении контроля реактивов выполняют не менее 4 серий воспроизведения аттестованной характеристики ГСО (не менее двух измерений в каждой серии) с точным соблюдением правил приготовления растворов и алгоритма выполнения измерений, предусмотренных стандартом (аттестатом) на МВИ. Измерения должны проводиться в разные дни не менее, чем двумя квалифицированными операторами химико-аналитических лабораторий. Контролируемый реактив пригоден для выполнения измерений с требуемой точностью, если: наибольшее отклонение δ воспроизведенного значения аттестованной характеристики от величины C^0 в одной серии измерений не превышает $1{,}44\sigma_к$ (значение $\sigma_к$ — по табл. 3.12—3.14); абсолютное значение общего среднего величин δ не превышает $2\sigma_к/\sqrt{k}$ (k — число серий измерений). При отсутствии в табл. 3.12—3.14 необходимых данных значение $\sigma_к$ устанавливается по согласованию с ИСО ЦНИИчермета.

Результаты контроля реактивов отражаются в специальном журнале, форма и пример заполнения которого приведены в табл. 6.3. Учет прошедших контроль и допущенных к последующему применению реактивов ведется в порядке, установленном на предприятии (в организации).

6.5. Приготовление смесей (растворов) для аттестации МВИ

Смеси (растворы) для аттестации МВИ (далее — аттестованные смеси) разрабатывают и допускают к

ТАБЛИЦА 6,3

ФОРМА И ПРИМЕР ЗАПОЛНЕНИЯ ЖУРНАЛА КОНТРОЛЯ РЕАКТИВОВ НА БАЗЕ ПРИМЕНЕНИЯ СО

Наимеиоваиие реактива: аммоний молибденовокислый

Квалификацня (номер НТД): «ХЧ» по ГОСТ 3765—78

Изготовнтель:Черкасскнй завод химических реактивов

Дата окоичання гарантийного срока: 02.03.87

Лабораторный иомер реактива: 35—84

Контролируемый компонент	МВИ и ГСО для контроля		Дата	ФИО оператора	Результаты контроля				
	Номер ГОСТ (аттестата)	Номер ГСО ($C°$, %)			$1{,}44\ \sigma_к$	δ	$2\sigma_к / \sqrt{k}$	$\Sigma\delta / k$	Заключение
Фосфор	ГОСТ 12347—77	С 39а	25.02.87	Розова В. Г. Смирнова А. И.	0,002	$\delta_1 = 0{,}0011$ $\delta_2 = 0$ $\delta_3 = 0{,}001$ $\delta_4 = 0{,}001$	0,0011	0,0003	Годен Очередная проверка — до 25.05. 87 г.

применению в том случае, когда создание образцов категории ГСО или СОП по ГОСТ 8.315—78 невозможно или нецелесообразно по причине недостаточной временной стабильности их метрологических характеристик, исключающей возможность их узаконения в порядке, установленном для СО. Метрологические характеристики аттестованной смеси (аттестованное значение компонентов и его погрешность) устанавливаются расчетным путем и на стадии аттестации подлежат экспериментальной проверке. Порядок разработки, утверждения и контроля качества аттестованных смесей, используемых для контроля продукции, устанавливает руководитель предприятия (организации). Допускается разработка типовых методик приготовления аттестованных смесей базовыми организациями метрологической службы.

Приготовление аттестованной смеси должно регламентироваться документом, содержащим согласно ГОСТ 8.505—84 следующие разделы: назначение и область применения; СИ, вспомогательные устройства, реактивы и материалы; процедура приготовления; алгоритм расчета характеристик погрешности установления значений содержаний компонентов аттестованной смеси; требования безопасности; требования к маркировке и хранению; требования к квалификации оператора.

В разделе «Назначение и область применения» следует устанавливать назначение и область применения аттестованной смеси и приводить установленные значения (одно или несколько) содержаний компонентов и характеристики их погрешностей. В разделе «СИ, испытательные устройства, реактивы и материалы» следует приводить перечень необходимых для приготовления аттестованной смеси СИ с указанием обозначений стандартов, технических условий на СИ или их типов, утвержденных по результатам государственных испытаний. Для НСИ следует указывать метрологические характеристики, установленные в результате их аттестации по ГОСТ 8.326—78. Для вспомогательных стандартизованных устройств следует давать ссылку на технические условия, для нестандартизованных — приводить чертежи, описание и характеристики в справочном приложении к документу на методику приготовления смеси. Требования к мерной посуде должны быть установлены в соответствии с действующими государственными стандартами. Если аттестованную смесь готовят на основе СО, указывают тип, категорию, номер по соответству-

ющему реестру. Реактивы и материалы должны быть даны в виде перечня с указанием их квалификации, сорта или марки со ссылкой на стандарты или другую нормативно-техническую документацию, в соответствии с которой их выпускают.

В разделе «Процедура приготовления» должны быть четко регламентированы условия и все операции по приготовлению смеси: указаны условия, в которых должна быть проведена работа; подробно описана процедура приготовления вспомогательных растворов (взвешивание навесок реактивов, растворение или смешивание и т. д.) и процедура приготовления аттестованной смеси (отбор вспомогательных растворов в соответствии с составом смеси, доведение вспомогательных растворов до нужного объема, установление содержания основных, а при необходимости, и мешающих компонентов).

В разделе «Алгоритм расчета характеристик погрешности установления значений содержаний компонентов аттестованной смеси» должен быть приведен алгоритм расчетного способа установления характеристик погрешности. При этом должны быть оценены частные погрешности, вносимые на каждой стадии процедуры приготовления аттестованной смеси. Основными источниками погрешности установленных значений компонентов аттестованной смеси являются погрешности мер вместимости (мерной посуды, дозаторов и т. п.), СИ массы, установления химического состава исходных реактивов и СО, неоднородность реактивов и материалов СО, значение предела обнаружения метода контроля чистоты растворителя согласно техническим условиям, погрешность установления состава вспомогательных растворов.

В разделе «Требования безопасности» приводят сведения о характере и степени возможного воздействия на организм человека применяемых химических веществ и необходимые в связи с этим меры предосторожности. В разделе «Требования к маркировке и хранению» указывают тару, в которой следует хранить вспомогательные растворы и смеси, с описанием необходимой маркировки тары (наименование вспомогательного раствора или смеси, их срок действия, установленные содержания компонентов аттестованной смеси). Раздел «Требования к квалификации оператора» должен содержать требования к уровню квалификации (профессия, образование, практический опыт и т. д.) лиц, допускаемых к приготовлению аттестованных смесей.

7 АТТЕСТАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

7.1. Цели и задачи аттестации

Метрологическая аттестация аналитических лабораторий предприятий и организаций черной металлургии проводится в рамках осуществляемой под руководством Госстандарта аттестации испытательных организаций и подразделений (к которым по определению Международной Организации Стандартизации (ISO) относится «любая лаборатория, которая измеряет, контролирует, испытывает, проверяет или любыми способами определяет характеристики, свойства или функционирование материалов и продукции») с целью их аккредитации, то есть официального удостоверения возможности проведения ими испытаний установленных видов продукции и (или) установленных видов испытаний с требуемой точностью (достоверностью) и повышения за счет этого объективности и эффективности испытаний как основы оценки технического уровня и качества продукции. Метрологическая аттестация испытательных организаций и подразделений призвана оценить, насколько обеспечивается главное качество испытаний — их единство, т. е. точность, достоверность (для контроля) и воспроизводимость результатов.

Установленные Госстандартом общие требования к качеству работы испытательных организаций и подразделений и к их аттестации определяют порядок планирования и организации работ по аттестации, функции министерств (ведомств) и их головных организаций по метрологии и стандартизации, а также территориальных органов Госстандарта по проведению аттестации. В соответствии с этими требованиями основными задачами аттестации являются:

1. Установление соответствия структуры, технической базы, квалификации персонала требованиям, обеспечивающим возможность проведения всех возложенных на испытательную организацию (подразделение) испытаний в соответствии с нормативно-технической документацией, регламентированными программами и методиками испытаний.

2. Установление наличия условий, гарантирующих объективность и обеспечение единства испытаний, включая необходимое метрологическое обеспечение.

3. Проверка соответствия фактической точности (достоверности) испытаний установленным требованиям.

4. Проверка выполнения задач, возложенных на испытательную организацию (подразделение) положением о данной организации (подразделении).

5. Определение мероприятий, необходимых для устранения обнаруженных недостатков и дальнейшего совершенствования деятельности испытательной организации (подразделения).

В соответствии с этими задачами главное содержание метрологической аттестации аналитических лабораторий предприятий и организаций черной металлургии заключается в анализе, оценке и официальном удостоверении наличия и фактической реализации в лаборатории условий, необходимых для выполнения измерений химического состава веществ и материалов с точностью, которая установлена соответствующей нормативно-технической документацией. Хотя при проведении аттестации проверке подлежит соответствие входного контроля поступающего сырья и технологических процессов требованиям, установленным нормативно-технической документацией предприятия, главным направлением работ должна быть всесторонняя оценка выполнения всех установленных требований к контролю качества готовой продукции, выпускаемой предприятием.

7.2. Порядок организации, проведения и оформления результатов аттестации

Для всех видов аттестуемых испытательных организаций и подразделений устанавливаются следующие виды аттестации: первичная, периодическая и внеочередная. На основании первичной аттестации, которую в 1982—1987 гг. прошли практически все аналитические лаборатории отрасли, испытательная организация (подразделение) аккредитуется с выдачей свидетельства на право проведения испытаний установленных видов продукции и (или) проведения установленных видов испытаний. В ходе периодической аттестации, проводимой в аналитических лабораториях не реже одного раза в пять лет, подтверждается стабильность установленных в процессе первичной аттестации условий (и их фактической реализации) для выполнения испытаний с требуемой точностью (достоверностью), оценивается соответствие проводимых испытаний современным требованиям к ис-

пытаниям (контролю) качества продукции, проверяется выполнение мероприятий по устранению недостатков и совершенствованию деятельности испытательной организации (подразделения), разработанных в процессе первичной аттестации, и при положительных выводах аттестационной комиссии продлевается срок действия выданного свидетельства. Внеочередная аттестация может проводиться при существенном изменении номенклатуры испытываемой продукции и (или) проводимых испытаний, существенном изменении технической базы, а также по требованию Госстандарта, в том числе на основе претензий заказчика (основного потребителя) продукции, министерства (ведомства), Государственной инспекции по качеству экспортных товаров Минвнешторга СССР, других контролирующих и следственных органов.

При отрицательных результатах периодической или внеочередной аттестации выданное ранее свидетельство на право проведения испытаний может быть аннулировано или ограничена номенклатура испытываемой продукции и (или) проводимых испытаний впредь до устранения выявленных недостатков; новое свидетельство в этом случае выдается при положительных результатах вновь проведенной повторной аттестации. Внеочередная аттестация при ее положительных результатах заменяет периодическую с соответствующим продлением срока действия свидетельства. При выполнении требований внешнего контроля качества работы аналитической лаборатории, осуществляемого ИСО ЦНИИчермета, и отсутствии рекламаций на качество выпускаемой продукции в период со времени проведения предыдущей аттестации повторная аттестация может быть заменена продлением срока действия ранее выданного свидетельства, но не более чем на пять лет.

Аттестацию аналитических лабораторий черной металлургии организует ведомственная метрологическая служба в соответствии с планами-графиками, утвержденными Минчерметом СССР после согласования в установленном порядке с соответствующими республиканскими управлениями Госстандарта, Московским, Ленинградским или Дальневосточным центрами стандартизации и метрологии. Комиссия по проведению аттестации аналитических лабораторий назначается Минчерметом СССР под председательством представителя организации, на которую министерством возложена ответствен-

ность за проведение работ по аттестации испытательных подразделений. При самостоятельной аттестации аналитических лабораторий председателем комиссии является представитель ИСО ЦНИИчермета, при совместной аттестации всех испытательных подразделений (горно-обогатительные, коксохимические, огнеупорные и некоторые другие предприятия) — представитель базовой организации метрологической службы отрасли. Предприятие извещается о конкретном сроке аттестации аналитической лаборатории не позднее чем за 2 месяца до ее проведения.

Аттестационная комиссия проводит свою работу непосредственно в аттестуемой лаборатории, где знакомится с представленными материалами, проверяет на месте состояние планирования, полноты и эффективности проводимых измерений химического состава, состояние технической базы, кадров, нормативно-технической документации, соблюдение при измерениях требований стандартов и технических условий на продукцию и методы ее испытаний, анализирует совместно с работниками аналитической лаборатории состояние и уровень применяемой нормативно-технической документации и дает предложения по их совершенствованию, оказывает помощь в разработке мероприятий по совершенствованию метрологического обеспечения и организации проводимых измерений химического состава. В случае необходимости комиссия организует анализ шифрованных проб или использует другие формы экспериментальной проверки качества проводимых измерений.

Особенностью аттестации аналитических лабораторий предприятий и организаций черной металлургии является комплексная проверка выполнения как основополагающих, общих для любой испытательной организации (подразделения) требований к качеству испытаний, так и специфических требований, определяемых своеобразием контроля химического состава как измерительного процесса, а также особенностями метрологического обеспечения этого вида измерений на основе использования СО, регламентированного соответствующей отраслевой документацией. Ниже приведены наиболее важные этапы работы аттестационных комиссий.

Проводимая ими проверка состояния и применения СИ включает установление: наличия и правильности учета СИ; наличия свидетельств об аттестации НСИ; исправность СИ, проведение и своевременность их мет-

рологического обслуживания (поверки или аттестации); соответствия условий применения СИ нормированным условиям их эксплуатации; соблюдения лицами, применяющими СИ, правил эксплуатации и технического обслуживания; соответствия условий хранения СИ требованиям обеспечения их исправности. Одним из разделов этого этапа аттестации аналитической лаборатории является проверка наличия и применения СО, в ходе которой устанавливают: правильность представленных предприятием сведений об СО всех категорий; соответствие имеющихся на предприятии типов СО контролируемым в лаборатории объектам; правильность хранения СО и наличие свидетельств к ним; соответствие применения СО их назначению, указанному в свидетельстве; период, в течение которого обеспечиваются контроль точности результатов измерений, градуировка СИ и аттестация образцов других категорий имеющимся запасом СО; наличие заказов СО на последующие годы и их обоснованность.

Комиссия проверяет состояние нормативно-технической документации, разработанной, утвержденной и применяемой непосредственно на предприятии и устанавливающей требования к химическому составу продукции и методам измерений ее химического состава. При этом устанавливают: соответствие применяемой документации требованиям действующих государственных и отраслевых стандартов; правильность оформления, утверждения и регистрации применяемой на предприятии документации и состояние ее учета и хранения; обеспеченность сотрудников нормативно-техническими документами; своевременность и правильность внесения в них изменений.

По нормативно-технической документации на виды (марки) продукции комиссия проверяет: правильность назначения границ поля допуска на содержание контролируемых компонентов; согласованность точности указанных границ поля допуска с точностью современного аналитического контроля; согласованность ширины поля допуска и точности указания его границ; наличие ссылки на методики измерения химического состава и т. д.

При проверке нормативно-технической документации на методики измерений химического состава определяют: наличие отчетов по аттестации нестандартизованных методик; правильность составления алгоритма

методик; наличие нормативов точности, их достаточность и соответствие уровня нормативов требованиям ГСХА, наличие указания о доверительной вероятности нормированных составляющих погрешности; правильность и полноту алгоритма оперативного контроля точности измерений; наличие требований к соблюдению правил техники безопасности. По решению комиссии наряду с внутризаводской нормативно-технической документацией могут быть рассмотрены также применяемые на предприятии государственные и отраслевые стандарты, устанавливающие требования к продукции и методы контроля ее химического состава. При этом основное внимание обращают на выявление несогласованности и противоречий в требованиях стандартов на сырье и готовую продукцию и на методы измерений химического состава.

При проверке соблюдения требований нормативно-технической документации, регламентирующей химический состав материалов, определяют: полноту охвата аналитическим контролем компонентов, определяющих качество материалов; соответствие точности МВИ химического состава точности указания границ поля допуска; соответствие применяемой методики установленной в нормативно-технической документации (или соответствие ей по точности) и т. д.

При проверке соблюдения требований нормативно-технической документации, регламентирующей методики выполнения измерений химического состава, устанавливают соответствие фактического состояния выполнения измерений требованиям методики: показателей назначения МВИ; применяемых СИ, вспомогательных устройств, реактивов и их квалификации, растворов, алгоритма и режимов выполнения операций (в том числе полноту операций, предусмотренных МВИ, длительность их проведения, температурный режим и т. д.); условий выполнения измерений (в том числе температуры и влажности помещения, отсутствия вибрации и атмосферных загрязнений и т. п.); общих требований к обеспечению точности результатов измерений, включая число параллельных измерений и контроль уровня сходимости их результатов по таблице допускаемых расхождений, способа обработки результатов анализа и установления его окончательного результата, выполнения требований техники безопасности.

Главное внимание при аттестации аналитических ла-

бораторий обращают на фактический уровень точностных характеристик результатов анализа и на состояние их контроля на предприятии. При проверке соблюдения требований к оперативному контролю точности результатов измерений устанавливают соответствие фактического состояния контроля требованиям МВИ: к периодичности оперативного контроля и правильности выбора СО для его проведения; к числу параллельных воспроизведений аттестованной характеристики СО и контролю уровня их сходимости по таблице допускаемых расхождений, способу обработки результатов анализа и установления воспроизведенного значения аттестованной характеристики, к допускаемому отклонению воспроизведенного содержания от аттестованной характеристики СО; к оценке качества анализа производственных проб по результатам оперативного контроля другим требованиям МВИ, определяемым специфическими особенностями применяемых (особенно сравнительных) методик анализа.

В ходе оценки соответствия показателей точности результатов измерений требованиям ГСХА и других нормативно-технических документов аттестационная комиссия детально анализирует состояние и эффективность проведения внутреннего и внешнего контроля результатов анализа, в том числе участия лаборатории в установлении аттестуемых характеристик ГСО. При установлении недостаточной эффективности внутреннего и, особенно, внешнего контроля результатов анализа, независимо от других показателей работы, свидетельство об аттестации лаборатории не выдается, так как она не обеспечивает достоверности измерений.

Результаты работы аттестационной комиссии оформляют в виде акта, составляемого на основе анализа и оценки показателей качества работы лаборатории и содержащего положения, куда по установленной форме заносят замечания и предложения комиссии по всем разделам ее работы. В зависимости от выявленного состояния метрологического обеспечения и организационно-методической деятельности лаборатории в акте делают вывод о наличии или отсутствии в этой лаборатории условий для выполнения измерений химического состава сырья, веществ, материалов и готовой продукции с требуемой точностью. При отсутствии в лаборатории необходимых условий для выполнения измерений химического состава с требуемой точностью для всех контро-

лируемых объектов или части их комиссия назначает срок повторной аттестации с учетом реальных возможностей устранения имеющихся недостатков, но не более 12 мес. с момента подписания акта. Если установленные комиссией недостатки не требуют длительного времени для их устранения и (или) не приводят к выходу фактической точности измерения химического состава готовой продукции за пределы регламентированных в установленном порядке норм точности, комиссия на основании прилагаемых к акту и утвержденных директором предприятия мероприятий по устранению недостатков может рекомендовать выдать свидетельство об аттестации лаборатории после устранения недостатков без повторной аттестации.

Акт самостоятельной первичной аттестации аналитической лаборатории проходит экспертизу в ИСО ЦНИИчермета, комплексной аттестации всех испытательных лабораторий — в базовых организациях метрологической службы; после положительных результатов экспертизы проводившая ее организация выдает аналитической лаборатории (испытательным подразделениям) аттестационное свидетельство на право проведения установленных видов испытаний готовой продукции. При отрицательных результатах экспертизы может быть назначена повторная аттестация или до выдачи свидетельства может быть предъявлено требование об устранении недостатков из числа отмеченных в акте аттестации. Все аттестационные свидетельства подлежат регистрации в местных территориальных органах Госстандарта и вводятся в действие после прохождения регистрации.

7.3. Порядок подготовки аналитической лаборатории к аттестации

Метрологическая аттестация аналитических лабораторий предприятий черной металлургии проводится как заключительный этап внедрения на предприятии системы метрологического контроля качества измерений химического состава (первичная аттестация) или совершенствования этой системы после ее внедрения (повторная аттестация). В процессе подготовки и аттестации необходимо разработать и установить контроль за реализацией всех мероприятий, направленных на повышение уровня метрологического контроля, а также вы-

полнение других метрологических правил и положений, распространяющихся на деятельность аналитической лаборатории.

7.3.1. Требования к СИ химического состава

Порядок метрологического обеспечения СИ, в том числе предназначенных для измерений химического состава, установлен основополагающими государственными стандартами и другими документами Госстандарта, выполнение которых обязательно для любой лаборатории. Это важно подчеркнуть, так как при проведении метрологического контроля в соответствии с отраслевой нормативно-технической документацией основное внимание направлено на комплексную оценку и поддержание на необходимом уровне точностных характеристик средних результатов анализа, поэтому собственная погрешность СИ контролируется лишь при аттестации нестандартизованных СИ и в некоторых других случаях.

Каждая единица применяемых в лаборатории СИ должна быть снабжена технической документацией (паспорт, формуляр, свидетельство и т. п.), включающей наименование, обозначение типа СИ и завода-изготовителя, заводской номер, даты получения и начала эксплуатации, либо другим образом должна быть удостоверена их метрологическая пригодность (клеймо на мерной посуде, простейшем измерительном инструменте и т. д.). Все СИ должны эксплуатироваться в соответствии с требованиями, установленными нормативно-технической документацией на МВИ, инструкциями по эксплуатации, хранению и ремонту. Все СИ, непригодные к применению, должны быть изъяты из эксплуатации и изолированы до проведения ремонта, поверки или аттестации.

Для установления пригодности к применению СИ, прошедших государственные испытания, проводится их поверка. Пригодными к применению в течение межповерочного интервала признаются СИ, поверка которых, выполненная в соответствии с требованиями нормативно-технических документов, подтверждает их соответствие установленным метрологическим и техническим требованиям к данному СИ. Основные требования к организации и порядку проведения поверки СИ, выпускаемых из производства и ремонта, приобретаемых по импорту, а также находящихся в эксплуатации и на хранении,

устанавливает ГОСТ 8.513—84, согласно которому СИ подвергают первичной, периодической, внеочередной и экспертной поверке.

Первичной поверке подлежат СИ при выпуске из производства или ремонта, а также СИ, поступающие по импорту (кроме случаев, когда результаты поверки, проведенной в других странах, признаны Госстандартом в соответствии с международными соглашениями о взаимном признании результатов государственных испытаний и поверки, участником которых является СССР). Периодической поверке подлежат СИ, находящиеся в эксплуатации или на хранении, через определенные межповерочные интервалы, которые установлены с расчетом обеспечения пригодности к применению СИ в течение периода между поверками.

Внеочередную поверку проводят при эксплуатации (хранении) СИ при: необходимости удостовериться в пригодности СИ к применению; применении СИ в качестве комплектующих при истечении половины межповерочного интервала; повреждении поверительного клейма, пломбы или утере документа, подтверждающего прохождение СИ первичной или периодической поверки, в том числе при их хранении; вводе в эксплуатацию СИ после хранения, в течение которого не могла быть проведена периодическая поверка в связи с требованиями к консервации СИ или изделий, содержащих СИ; переконсервации СИ, а также изделий, в комплекте которых применяются СИ; передаче СИ на длительное хранение по истечении половины межповерочного интервала; отправке потребителю СИ, не реализованных предприятием-изготовителем по истечении половины межповерочного интервала. Внеочередную поверку рекомендуется проводить перед вводом в эксплуатацию СИ, взятых со склада после хранения и транспортировки.

Инспекционную поверку проводят для выявления пригодности к применению СИ при осуществлении государственного надзора и ведомственного контроля за состоянием и применением СИ, а экспертную поверку — при возникновении спорных вопросов по метрологическим характеристикам, исправности СИ и пригодности их к применению.

Поверку СИ проводят органы государственной метрологической службы, возглавляемые Госстандартом, аттестованные на право проведения государственной по-

верки, и предприятия (организации) иной ведомственной принадлежности, которым право поверки предоставлено в установленном Госстандартом порядке. К проведению поверки допускаются лица, аттестованные в качестве государственных или ведомственных поверителей в порядке, установленном Госстандартом. За поверку СИ, проводимую органами государственной метрологической службы, взимаются сборы по таксам, утвержденным Госстандартом по согласованию с Минфином СССР.

Разрешение на выполнение работ по ведомственной поверке СИ выдаются (в форме регистрационных удостоверений) органам ведомственной метрологической службы территориальными органами Госстандарта при наличии условий, необходимых для обеспечения надлежащего качества поверки, в том числе при наличии средств поверки (образцовых и вспомогательных СИ, вспомогательных приспособлений и устройств), соответствующих требованиям нормативных документов по поверке; лиц, допущенных к проведению поверки; всех нормативных документов, относящихся к подлежащим поверке СИ, графиков периодичности поверки и в необходимых случаях поверочных схем; помещений, обеспечивающих правильное размещение поверочного оборудования, поступающих и находящихся на поверке СИ, при поддержании уровня внешних воздействий в соответствии с требованиями нормативных документов по поверке; условий для нормальной работы поверочного персонала.

СИ, применяемые для наблюдения за изменением величин без оценки их значений в единицах физических величин с нормированной точностью, поверке не подлежат. Контроль за исправностью таких СИ осуществляется в порядке, установленном предприятием (организацией); на СИ или их эксплуатационных документах должно быть нанесено обозначение «И».

Обязательной государственной поверке подлежат: СИ, применяемые в органах государственной метрологической службы; исходные образцовые СИ предприятий (организаций); СИ, выпускаемые из производства в качестве образцовых согласно их прямому назначению или по условиям заказа на изготовление; СИ, предназначенные для применения и применяемые в качестве рабочих для измерений, результаты которых используются для учета материальных ценностей, топлива и

энергии, при взаимных расчетах, в торговле, для защиты природной среды, обеспечения безопасности труда; СИ, применяемые для измерений, результаты которых служат основанием для регистрации национальных и международных спортивных рекордов.

Ведомственной поверке подлежат СИ, не вошедшие в перечень СИ, которые подлежат обязательной государственной поверке. В отдельных случаях, по согласованию с Госстандартом, допускается поверка предприятием (организацией) СИ, подлежащих государственной поверке. Конкретный перечень СИ, подлежащих государственной поверке на предприятии (организации), устанавливает территориальный орган Госстандарта; календарные сроки их поверки согласуются с руководителем этого органа. В перечень включают следующие СИ химического состава: весоизмерительные приборы и устройства, гири, газоанализаторы, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры, pH-метры и т. д.

Межповерочные интервалы периодической поверки устанавливают: для СИ, подлежащих обязательной государственной поверке — органы государственной метрологической службы; для СИ, подлежащих ведомственной поверке — руководители предприятий (организаций), СИ, находящиеся на длительном хранении в условиях, обеспечивающих их пригодность к применению, периодической поверке не подвергаются.

Поверка СИ должна проводиться согласно требованиям нормативно-технической документации по поверке, разработанных в соответствии с ГОСТ 8.375—80 и ГОСТ 8.042—83. При осуществлении государственной поверки СИ на местах их изготовления, ремонта или эксплуатации предприятия (организации) должны: обеспечивать в необходимых случаях доставку поверочных и вспомогательных средств, принадлежащих органам государственной метрологической службы, к месту поверки и обратно; выделять помещение и вспомогательный персонал, необходимый для проведения поверки; обеспечивать в необходимых случаях хранение образцовых СИ, принадлежащих органам государственной метрологической службы, под их пломбой; предоставлять в случае обслуживания предприятия (организации) передвижной поверочной лабораторией место стоянки и обеспечивать ее подключение к сетям электро-, газо- и водоснабжения, канализации, а также обеспечивать сохранность поверочной лаборатории.

Предприятия (организации), выпускающие из производства или ремонта, а также эксплуатирующие СИ, для государственной поверки которых на местах изготовления, ремонта или эксплуатации требуются стационарные поверочные установки и стационарные образцовые СИ, должны иметь соответствующие установки и образцовые СИ и предоставлять их в распоряжение органов государственной метрологической службы. СИ должны представляться на государственную поверку по требованию органа государственной метрологической службы расконсервированными, вместе с техническим описанием, инструкцией по эксплуатации, паспортом или свидетельством о последней поверке, а также необходимыми комплектующими устройствами.

Поверка СИ должна обеспечиваться органами государственной метрологической службы безотказно (в согласованные с этими органами сроки). При отсутствии условий, необходимых для осуществления поверки, руководитель органа государственной метрологической службы обязан указать другой ближайший орган государственной метрологической службы или предприятие (организацию), способные провести поверку.

Периодическую поверку СИ, предназначенных для измерений (воспроизведения) нескольких физических величин или имеющих несколько диапазонов измерений, но используемых постоянно для измерений (воспроизведения) меньшего числа физических величин или на меньшем числе диапазонов измерений, допускается на основании решения главного метролога предприятия (организации) проводить только по тем требованиям нормативно-технических документов по поверке, которые определяют пригодность СИ для применяемого числа физических величин и применяемых диапазонов измерений. В этих случаях на СИ должны быть нанесены отчетливая надпись или условные обозначения, определяющие область их применения; соответствующая запись должна быть сделана и в эксплуатационных документах.

Ведомственную периодическую поверку СИ проводят в соответствии с графиком, утвержденным руководителем предприятия (организации).

СИ, поверка которых не может быть обеспечена предприятиями (организациями), представляют на поверку в органы государственной метрологической службы или на другие предприятия (организации) той или

иной ведомственной принадлежности, которым право поверки предоставлено органами государственной метрологической службы. При этом предприятие (организация) или его вышестоящая организация должны представить органам государственной метрологической службы по их требованию план мероприятий по организации ведомственной поверки СИ, не обеспеченных поверкой, или обоснование нецелесообразности ее организации.

Основные положения метрологического обеспечения НСИ, к которым относятся меры, измерительные приборы, преобразователи, установки и системы, изготовляемые в единичном экземпляре, не предназначенные для серийного и массового производства и не подвергаемые государственным испытаниям, устанавливает ГОСТ 8.326—78, распространяющийся в части метрологической аттестации также на СИ; ввозимые из-за границы единичными экземплярами; изготовленные до введения в действие этого стандарта и не обеспеченные нормативно-технической документацией на методы и средства поверки; единичные экземпляры серийного выпуска, применяемые в условиях, отличающихся от условий для которых нормированы их метрологические характеристики.

Основными задачами метрологического обеспечения разработки, изготовления и эксплуатации НСИ являются: обеспечение изготовления СИ в соответствии с техническими заданиями и (или) техническими условиями; обеспечение СИ нормативно-технической документацией, техническими средствами, необходимыми для их поверки и технического обслуживания при изготовлении и эксплуатации; установление рациональной номенклатуры СИ; обеспечение постоянной пригодности СИ к выполнению измерений с нормированной для них точностью, своевременное изъятие из обращения СИ, не пригодных к применению; включение СИ в общесоюзную поверочную схему или установление иного порядка их связи с государственным эталоном; упорядочение надзора и контроля за СИ, применяемыми на предприятиях (в организациях).

НСИ, изготовленные в СССР или закупленные за границей единичными экземплярами, допускают к применению после их государственной или ведомственной метрологической аттестации, проводимой с целью: определения метрологических характеристик СИ и проверки

их соответствия требованиям технического задания, техническим условиям и стандартам ГСИ, а также пригодности СИ к применению; определения метрологических характеристик СИ, подлежащих контролю при эксплуатации, порядка, методов и средств поверки, межповерочного интервала.

Государственной метрологической аттестации подлежат НСИ: предназначенные для применения в системе Госстандарта или разработанные его органами; используемые в качестве исходных образцовых СИ в ведомственных метрологических службах; устанавливаемые перечнем рабочих СИ, подлежащих обязательной государственной поверке; используемые в качестве образцовых при проведении государственных испытаний СИ; применяемые для измерений при проведении экспертиз органами государственного арбитража.

Ведомственную метрологическую аттестацию проходят НСИ: предназначенные для проведения научно-исследовательских, экспериментальных и опытно-конструкторских работ; применяемые при контроле качества продукции, контроле и управлении технологическими процессами, контроле режимов работы машин, оборудования и др.; применяемые в ведомственных метрологических службах в качестве образцовых подчиненных.

Научно-методическое руководство и надзор за проведением метрологической аттестации в ведомственных метрологических службах осуществляют органы Госстандарта (по территориальному признаку и специализации). Головные (базовые) организации метрологической службы министерств (ведомств) осуществляют организационно-методическое и техническое руководство проведением работ по метрологическому обеспечению разработки, изготовления и применения НСИ на прикрепленных к ним предприятиях отрасли. Ответственность за организацию и проведение метрологической аттестации несут руководители предприятий, изготовляющих, ремонтирующих или эксплуатирующих НСИ, а также руководители вышестоящих организаций.

НСИ химического состава, применяемые в аналитических лабораториях предприятий (организаций) черной металлургии, должны аттестоваться, как правило, совместно с МВИ на основе применения ГСО. Организация и методика аттестации НСИ на основе применения ГСО изложена в главе 6.

ГСО и СОП, используемые на предприятии (в орга-

низации) для метрологического обеспечения измерений химического состава и выступающих, как правило, в качестве образцовых СИ, по номенклатуре типов образцов и количеству их экземпляров должны соответствовать структуре аналитического контроля и объемам проводимых работ, т. е. совокупность находящихся в распоряжении предприятия (организации) ГСО и СОП должна быть достаточной для выполнения всех задач, решаемых на основе применения СО в соответствии с государственной и отраслевой нормативно-технической документацией.

Ответственность за своевременный и в требуемых количествах заказ на выпускаемые ГСО, разработку необходимых СОП силами лаборатории, правильность использования СО в соответствии с их назначением возлагается на заведующего аналитической лабораторией или другое должностное лицо, назначенное приказом руководителя предприятия (организации). До начала аттестации заведующий лабораторией обязан проверить: полноту внедрения ГОСТ 8.315—78 и ГОСТ 8.316—78 и другой нормативно-технической документации по разработке и применению СО; обеспеченность лаборатории необходимой и утвержденной в установленном порядке документацией, регламентирующей методы измерений химического состава, а также другие выполняемые лабораторией работы метрологического плана, и предусматривающей применение СО для оперативного контроля, поверки и аттестации СИ, аттестации МВИ и т. д.; правильность применения СО различных категорий в соответствии с требованиями МВИ химического состава, инструкциями и другими нормативно-техническими документами по применению СО; обеспеченность предприятия (организации) пригодными для использования СО, наличие к ним свидетельств; правильность хранения СО.

Запрещается использование в практике работы лаборатории образцов, применяемых в качестве СО для градуировки и поверки СИ или контроля правильности измерений («контрольные», «эталонные» и тому подобные образцы), кроме случаев, когда в установленном порядке допускается использование однородных производственных проб, состав которых определен методами химического анализа, например, для градуировки спектроаналитических СИ.

В случае, когда ГСО применяются после окончания

срока действия, указанного в свидетельстве, к нему должна быть приложена копия извещения Главного центра СО о продлении срока действия данного типа ГСО; аналогичное извещение для СОП, предназначенных для контроля продукции, выдается ИСО ЦНИИчермета. Если на предприятии (в организации) используется без дополнительной аттестации СОП для контроля продукции, разработанный другим предприятием (организацией), к свидетельству на СОП должно быть приложено разрешение ИСО ЦНИИчермета на его применение. В свидетельстве на СОП, разработанном для группы предприятий, должны быть указаны предпрятия (или их ведомственная принадлежность), на которых разрешается применение СОП.

7.3.2. Требования к МВИ химического состава

Используемые на предприятиях (в организациях) МВИ химического состава должны быть необходимы и достаточны для выполнения возложенных на лабораторию задач по измерениям состава материалов, в первую очередь, показателей качества продукции, выпускаемой предприятием. МВИ, имеющиеся в лаборатории, должны охватывать измерения содержания каждого компонента, регламентированного стандартами на марки и техническими условиями, и распространяться на весь фактический диапазон варьирования массовой доли компонента в готовой продукции.

В аналитической лаборатории допускаются к применению только те МВИ, которые по обеспечиваемой точности измерений соответствуют нормированным показателям; для удостоверения этого соответствия перед утверждением и введением в действие все МВИ подлежат метрологической аттестации в установленном порядке (см. главу 6).

На предприятиях (в организациях) черной металлургии, где имеются государственные (реже — отраслевые) стандарты на методы анализа большинства контролируемых объектов, должны преимущественно использоваться стандартизованные МВИ. Установленный Госстандартом порядок разработки государственных стандартов предусматривает обязательный учет современных достижений аналитической химии и возможность их широкого обсуждения с заинтересованными предприятиями (организациями).

Первая стадия разработки стандарта — составление технического задания — должна проводиться на основе изучения материалов по стандартизуемому методу анализа с учетом достижений отечественной и зарубежной науки и техники, а также имеющихся отечественных, зарубежных фирменных, национальных, региональных и международных стандартов (рекомендаций), патентов, авторских свидетельств, каталогов и другой технической документации. Обязательным приложением к проекту технического задания является перечень организаций (предприятий), которым должен быть разослан проект стандарта на отзыв и согласование.

Если при разработке проекта стандарта выявляется необходимость изменения или отмены действующих взаимосвязанных стандартов, то организация-разработчик одновременно с разработкой проекта стандарта должна подготовить обоснование предложения по внесению изменений в соответствующие стандарты или об отмене этих стандартов и направить их в организации, за которыми эти стандарты закреплены. К моменту представления на утверждение проекта стандарта организация-разработчик должна получить от соответствующих организаций заключения по предложениям о внесении изменений во взаимосвязанные стандарты или их отмене.

Одновременно с разработкой проекта стандарта следует разрабатывать проект основных мероприятий, обеспечивающих своевременное внедрение стандарта в соответствии со сферой его действия и областью распространения.

Порядок рассылки проекта стандарта на отзыв определяет Госстандарт. Организация-разработчик должна получить отзывы (в двух экземплярах) по проекту стандарта и проекту плана основных мероприятий по его внедрению от организаций (предприятий) отрасли не позднее чем через месяц со дня получения ими проекта стандарта. Отзывы, поступившие после указанного срока, рассматривают и включают в сводку отзывов по усмотрению организации-разработчика стандарта. Отзывы следует давать в виде обоснованных конкретных замечаний и предложений по соответствующим пунктам проекта стандарта и плана основных мероприятий по его внедрению.

Организация-разработчик стандарта составляет сводку отзывов и по каждому приведенному в сводке замечанию или предложению дает свое обоснование, а

также рассмотренное и принятое заключение. При наличии разногласий или замечаний по существу проекта стандарта организация-разработчик или головная организация по стандартизации должна проводить согласительное совещание, на которое приглашаются представители организаций (предприятий), уполномоченные на принятие решений по рассматриваемому проекту стандарта от имени направивших их организаций.

На основании решений, принятых на совещании, составляют окончательную редакцию проекта стандарта, которая согласовывается с головной организацией по стандартизации, проводящей научно-техническую и правовую экспертизу проекта стандарта и с головной организацией метрологической службы по измерениям химического состава, проводящей метрологическую экспертизу.

Проекты государственных стандартов рассматривает и утверждает Госстандарт в установленном порядке.

Срок введения стандарта — дата, устанавливаемая при утверждении стандарта, с которой наступает его действие. Предприятие (организация) на основе и в дополнение планов основных мероприятий, утвержденных вышестоящими организациями (при их необходимости), разрабатывает и утверждает планы организационно-технических мероприятий с конкретными заданиями по подразделениям, обеспечивающими своевременное внедрение стандарта.

Стандарт считается внедренным на предприятии (в организации), если установленные им нормы, показатели и требования применяются в соответствии с областью его распространения. Предприятие (организация) ведет учет внедрения стандартов и представляет в установленном порядке отчеты (оперативную информацию) о состоянии внедрения стандартов.

Необходимость в разработке МВИ химического состава силами предприятия (организации) и их последующей аттестации возникает в случаях, когда: длительность стандартизованной методики не согласуется с продолжительностью технологического цикла производства или возможных сроков хранения продукции перед дальнейшей обработкой или отгрузкой; разрабатываются новые виды продукции, контроль содержания которых не регламентирован стандартом (или контролируемые содержания компонентов выходят за границы диапазона измерений стандартизованной МВИ); отсут-

ствуют необходимые СИ или прекращен выпуск предусмотренного стандартом реактива и т. д.

7.3.3. Внешний и внутрилабораторный контроль качества работы аналитических лабораторий

Внешний контроль, проводимый ИСО ЦНИИчермета и базовыми организациями метрологической службы отрасли с целью оценки точности средних результатов измерений химического состава, представляет собой одну из основных форм ведомственного метрологического контроля качества работы аналитической лаборатории отрасли. Как правило, внешний контроль химико-аналитических измерений совмещается с установлением содержания компонентов в подготовленном к выпуску, но неаттестованном материале ГСО, что способствует повышению объективности получаемых данных, а также снижению затрат на проведение контроля.

Внешний контроль проводится по специальным договорам, ежегодно заключаемые предприятием (организацией) с ИСО ЦНИИчермета или базовой организацией метрологической службы. В договоре указываются компоненты, содержание которых должно определить предприятие в материале СО, общий объем и сроки представления результатов анализа по каждому компоненту. ИСО ЦНИИчермета представляет исполнителю аттестационного анализа материал всех подлежащих контролю образцов в необходимом для анализа количестве. По соглашению между сторонами ИСО ЦНИИчермета обязан также предоставить методики аттестационного анализа для вновь осваиваемых объектов контроля, а также в случае целесообразности использования аттестатов серии «СО» и «КП» на предприятии (в организации). При изменении плана выпуска ГСО институт имеет право изменить программу работ для внешнего контроля, но не более чем на 15% от общего числа предусмотренных договором компонентов и при обязательном соответствии состава новых материалов ГСО постоянно контролируемым на предприятии (в организации) объектам.

Результаты аттестационного анализа материала ГСО представляются в виде отчетов по установленной форме в сроки, предусмотренные договором. ИСО ЦНИИчермета имеет право не учитывать полученный отчет, если в нем отсутствует часть предусмотренных догово-

ром сведений или он поступил позднее установленного срока. В случае, когда данные предприятия (организации) не согласуются с основным массивом результатов аттестационного анализа (или массив результатов не соответствует требованиям к аттестации ГСО), институт имеет право потребовать от предприятия (организации) повторного определения массовой доли компонентов, предусмотренных договором на проведение внешнего контроля.

После выполнения предприятием (организацией) программы работ ИСО ЦНИИчермета обязан представить сведения о результатах внешнего контроля за прошедший год не позднее февраля месяца следующего года; по запросу предприятия (организации) институт представляет сведения в иные сроки, необходимые для представления аттестационной комиссии, территориальному органу Госстандарта и т. д. Перед повторной метрологической аттестацией аналитической лаборатории предприятию (организации) направляются сводные результаты внешнего контроля за период, прошедший с предыдущей аттестации. Сведения о результатах внешнего контроля качества работы химико-аналитической лаборатории включают данные о количестве запланированных и фактически проанализированных компонентов, о конкретных компонентах, содержание которых определено с погрешностью, превышающей нормированное значение, и о суммарном количестве забракованных результатов измерений. В необходимых случаях предприятию (организации) направляются рекомендации по улучшению точности результатов измерений химического состава.

Количество аттестуемых характеристик ГСО, в исследовании которых ежегодно должно участвовать предприятие, а также типы разрабатываемых при его участии образцов устанавливаются в зависимости от структуры аналитического контроля, проводимого в лаборатории, и объемов выполняемых работ. Предприятие (организация) обязано направить в адрес ИСО ЦНИИчермета сведения, характеризующие структуру аналитического контроля, включая виды контролируемых материалов по группам (чугуны, углеродистые и низколегированные стали, железорудное сырье и т. д.), перечень компонентов, состав которых постоянно измеряется в материалах каждой группы и фактический диапазон варьирования содержания всех контролируемых компо-

нентов в группах материалов. Эти даные, а также объем аналитических работ, зафиксированных в материалах первичной аттестации, являются основанием для назначения программы внешнего контроля, поэтому предприятию (организации) надлежит сообщать в ИСО ЦНИИчермета обо всех изменениях в структуре аналитического контроля и объемах выполняемых работ.

В зависимости от общего числа средних результатов химического анализа ΣN, выполняемых лабораторией в течение года, количество аттестованных характеристик ГСО $l_{ГСО}$, в разработке которых участвуют лаборатории металлургических и горнорудных предприятий, должно быть не менее указанного ниже

ΣN	3201—10000	10001—35000	35001—150000
$l_{ГСО}$	7	15	30
ΣN	150000—500000		Свыше 500000
$t_{ГСО}$	50		60

Объем внешнего контроля качества работы лабораторий предприятий других подотраслей (ферросплавных, огнеупорных и т. д.), а также научно-исследовательских организаций определяются ежегодным договором с ИСО ЦНИИчермета.

Для аналитических лабораторий металлургических и горнорудных предприятий, выполняющих наиболее сложные и ответственные измерения и (или) обеспечивающих более высокую, чем среднеотраслевая, точность измерений, объем внешнего контроля может быть уменьшен ИСО ЦНИИчермета, но не более чем на 30% по сравнению с соответствующим объему аналитических работ. В общий объем внешнего контроля допускается включать данные, полученные лабораторией: а) при участии в выпуске ГСО состава материалов других отраслей промышленности, если эти материалы постоянно контролируются лабораторией, а результаты анализа приняты для установления аттестованных характеристик; б) при проведении специальных видов внешнего контроля базовыми организациями метрологической службы и положительных результатах этого контроля; в) при межлабораторном исследовании МВИ, предназначенных для применения в качестве международных, государственных или отраслевых стандартов, а также МВИ отраслевого применения. Для включения перечисленных выше работ в объем внешнего контроля в ИСО ЦНИИчермета представляется справка организации,

руководившей проведением указанных работ, о количестве представленных результатов анализа и качестве их выполнения.

Результаты внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий признаются удовлетворительными, если: а) количество установленных характерстик ГСО, в исследовании которых принимала участие лаборатория, и других результатов измерений, включаемых в объем внешнего контроля, соответствует предусмотренному договором; б) химический состав исследованного материала ГСО соответствует структуре аналитического контроля; в) количество результатов измерений, погрешность которых больше, чем регламентированная ГСХА, а при их отсутствии — другой нормативно-технической документацией на методы химического анализа, не превышает допускаемого значения, установленного ИСО ЦНИИчермета. Допускаемое количество результатов с повышенной погрешностью назначается отдельно для предприятий различных подотраслей с учетом сложности аналитического контроля и фактической точности измерений за предыдущий год, но не должно превышать 15% общего объема внешнего контроля.

Точность результатов сравнительных МВИ оценивается как по данным внутрилабораторного контроля, так и по результатам периодического внешнего контроля, проводимого по планам ИСО ЦНИИчермета путем обработки данных активного межлабораторного эксперимента. Результаты участия лаборатории в межлабораторном эксперименте, а также возможность включения данных лаборатории в общий объем внешнего контроля сообщаются предприятию (организации) после окончания эксперимента.

При неудовлетворительных результатах внешнего контроля предприятие (организация) на основании рекомендаций ИСО ЦНИИчермета обязано разработать мероприятия по повышению точности измерений химического состава и установить сроки и ответственных за их выполнение.

Проведение внутрилабораторного контроля качества работы лаборатории позволяет решать широкий круг задач, связанных с обеспечением требуемой точности измерений химического состава, в том числе: сопоставлять качество измерений в различных подразделениях или сменах лаборатории; оценивать квалификацию отдельных сотрудников или освоение ими той или иной

МВИ; сопоставлять воспронзводнмость разлнчных методик химического анализа; контролировать стабнльность и точность результатов сравнительных измерений; сопоставлять качество нзмереннй на предпрнятни (в цехе) — поставщике и предприятин (цехе) — потребителе продукцин и т. д.

В аналитической практике предприятий (организаций) черной металлургин планы внутрилабораторного контроля, как правило, устанавливаются с учетом общих положений ГОСТ 18242—72 и включают: отбор проб для повторных измерений; установленне нх необходимого количества и допускаемого расхожденння между результатами первичных и повторных измерений; установление браковочных чисел для принятня решений по данным контроля.

Ответственность за организацию, проведение н анализ результатов внутрилабораторного контроля качества работы подразделений (сотрудников) аналитической лаборатории возлагается на ее руководителя, если на предприятии (в организации) эти функции не возложены на другое должностное лицо (главного метролога, начальника ЦЗЛ или ОТК и т. д.). Период, за который подводятся итоги внутрилабораторного контроля, устанавливается руководителем предприятия (организацни), но этот период не должен превышать три месяца.

При проведении внутрилабораторного контроля оценивается воспроизводимость средних результатов измерений, выполненных в целом по лаборатории, ее подразделению или каждым сотрудником с использованием всех или отдельных МВИ в порядке, который установлен руководителем лаборатории; при этом контроль правильности измерений при получении каждого среднего результата должен соответствовать требованиям стандарта или аттестата на МВИ. Осуществляется внутрилабораторный контроль путем повторных измерений массовых долей компонентов в шифрованных пробах, отбираемых из числа проанализированных в течение контролируемого периода по таблице случайных чисел ГОСТ 11.003—73 (СТ СЭВ 546—77) или в другом порядке, установленном руководителем лабораторин.

В зависимости от целей контроля повторные измерения проводит сотрудник, выполнявшнй первичный анализ данной пробы, или она передается другому сотруднику лаборатории. В общее число повторно контролируемых результатов измерений включаются: а) резуль-

таты химических или сравнительных измерений, повторно контролируемых химической методикой; б) результаты химического анализа, выполняемого различными сотрудниками при аттестации СОП; в) результаты совместного анализа проб, выполняемого предприятием-поставщиком и предприятием-потребителем продукции, если оба предприятия входят в систему Минчермета СССР; г) другие виды повторных измерений состава шифрованных проб, используемые на предприятии (в организации).

Общее число повторно контролируемых средних результатов анализа $N_{повт}$ должно соответствовать приведенному в табл. 7.1 в зависимости от объема аналитических работ ΣN (одноступенчатый нормальный контроль по ГОСТ 18242—72). В той же таблице показаны значения $N_б$ браковочного числа для различных значений $N_{повт}$. Если объем повторных измерений превышает указанный в табл. 7.1 для соответствующего значения ΣN, величина $N_б$ не должна превышать 5% объема повторных измерений.

ТАБЛИЦА 7.1

ОБЪЕМ ПОВТОРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И БРАКОВОЧНЫЕ ЧИСЛА ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

ΣN	$N_{повт}$	$N_б$	ΣN	$N_{повт}$	$N_б$	ΣN	$N_{повт}$	$N_б$
9—15	3	1	91—150	20	3	1201—3200	125	14
16—25	5	1	151—280	32	5	3201—10000	200	19
26—50	8	2	281—500	50	7	Свыше 10000	315	25
51—90	13	3	501—1200	80	10			

Результаты внутрилабораторного контроля признаются удовлетворительными, если: а) суммарное число повторных измерений соответствует указанному в табл 7.1 значению $N_{повт}$; б) количество случаев, когда расхождение между средними результатами первичных и повторных измерений, превышающее значение $d_к$ ($d_в$), меньше, чем указанное в табл. 7.1 значение браковочного числа $N_б$.

Допускается применение других способов внутрилабораторного контроля воспроизводимости результатов химических измерений, в частности, в горно-рудных пред-

приятиях (организациях) рекомендуется применять методическую схему внутрилабораторного контроля, принятую в организациях Мингео СССР.

Внутрилабораторный контроль воспроизводимости средних результатов химических измерений целесообразно дополнить статистическим анализом выполнения требований к точности измерений. Объем выборки и порядок формирования для статистического анализа определяется руководителем лаборатории. Результаты выполнения требований к точности измерений признаются удовлетворительными, если: а) доля расхождений между тремя (двумя) результатами параллельных измерений, больших, чем установленное ГСХА или аттестатом на МВИ значение d_3 (d_2), не превышает 5%; б) доля отклонений воспроизведенного значения аттестованной характеристики СО от установленного в свидетельстве содержания, больших, чем установлено ГСХА или аттестатом на МВИ, не превышает 15% (если иная величина не установлена ИСО ЦНИИчермета).

При неудовлетворительных результатах внутрилабораторного контроля руководитель лаборатории разрабатывает мероприятия по повышению качества работы подразделений или отдельных сотрудников лаборатории и устанавливает сроки и ответственных за выполнение этих мероприятий.

7.4. Перечень документации, представляемой на аттестацию

Предприятие (организация) представляет аттестационной комиссии положение об аналитической лаборатории, утвержденное руководителем предприятия (организации) в установленном порядке, и приложенный к нему паспорт, который включает титульный лист и формы, подготовленные до начала аттестации лаборатории и содержащие следующие сведения:

1. Перечень подлежащих контролю в аналитической лаборатории видов (марок) готовой продукции и сырья и нормативно-технической документации, которая определяет требования к химическому составу продукции и сырья и методы количественного анализа. В этой форме по каждой МВИ необходимо указать наличие (или отсутствие) в нормативно-техническом документе алгоритма оперативного контроля и обеспеченность каждой МВИ требуемыми СО.

Для всех МВИ, не узаконенных в виде государственных стандартов, указывается нормативно-техническая документация, в соответствии с которой регламентированы нормы точности измерений.

2. Данные о применяемых в лаборатории СИ. Для СИ, прошедших государственные испытания, приводят: наименование; общее количество экземпляров; наименование организации, осуществляющей поверку; указание о включении в график поверки. Для НСИ указывают: наименование; инвентарный (заводской) номер; дату первичной аттестации; срок повторной аттестации (поверки).

3. В отдельной форме указываются дорогостоящие, уникальные СИ, необходимые для проведения наиболее ответственных измерений. Перечень СИ этой группы, подлежащих включению в форму, согласуется по каждому предприятию (организации) с ИСО ЦНИИчермета или с базовой организацией метрологической службы, ответственной за проведение аттестации лабораторий в подотрасли. В форме указываются: наименование СИ; количество экземпляров; виды анализируемых материалов; нормативно-техническая документация на МВИ; предельные диапазоны измерений, установленные документацией на МВИ; диапазоны измерений, обеспечиваемые СИ; степень автоматизации; дата первичной аттестации; срок повторной аттестации (поверки).

Для всех СИ, приводимых в формах по п.п. 2 и 3, указывается пригодность к применению или причины, по которым на момент аттестации лаборатории СИ не пригодны к применению.

4. Оснащенность аналитической лаборатории СО всех категорий по ГОСТ 8.315—78. В разделе «Общие сведения» этой формы приводится информация о среднегодовом объеме (или лабораторном плане) контроля химического состава химическими и физическими методами анализа и общем количестве имеющихся СО (в килограммах для химических и в экземплярах — для спектральных методов). Затем дается номенклатура и количество СО (по категориям) для различных групп контролируемых объектов (чугуны, железорудное сырье, ферросплавы и т. д.). Совместно с формой аттестационной комиссии представляется комплект имеющихся в лаборатории свидетельств на СО.

5. Сведения о состоянии статистического (внешнего и внутреннего) контроля. В раздел формы, относящейся

к внешнему контролю, заносят: число аттестуемых характеристик ГСО, в установлении которых принимало участие предприятие (организация) в период между двумя аттестациями, а для первичной аттестации — за последний год; количество средних результатов измерений, дополнительно включаемых в объем внешнего контроля; количество и процент к общему объему внешнего контроля результатов, погрешность которых превышает допускаемую. Результаты внутрилабораторного контроля характеризуются количеством повторно контролировавшихся за последний год результатов, а также количеством и процентом к общему объему случаев, когда расхождение результатов измерений превышало допускаемое. К форме прилагаются: справка ИСО ЦНИИчермета о результатах внешнего контроля за период после предыдущей аттестации; справка предприятия (организации) о рекламациях по химическому составу продукции и акты проверки метрологического обеспечения измерений химического состава за последний год; приказ или распоряжение по предприятию (организации) о порядке проведения внутрилабораторного контроля; журнал учета результатов внутрилабораторного контроля.

6. Характеристика персонала аналитической лаборатории, включая специалистов в области аналитического контроля, метрологии и эксплуатации и ремонта СИ. В фроме указываются должности, предусмотренные штатным расписанием, численность сотрудников по плану и фактически; наличие сотрудников (по каждой должности) с высшим, средним техническим, средним и неполным средним образованием; стаж работы сотрудников по специальности на данном предприятии (в оргаиизации). Совместно с формой комиссии представляется комплект действующих на предприятии должностных инструкций на сотрудников аналитической лаборатории.

7. Состояние основных производственных помещений аналитической лаборатории с указанием площадей, предназначенных для: проведения анализов; хранения реактивов и кислот; приема, хранения и подготовки (при необходимости) проб; лабораторных весов; зон отдыха персонала, а также помещений другого назначения. В форме дается (в произвольной форме) характеристика условий работы лаборатории с точки зреиия выполнеиия требоваиий проведеиия измереиий в соответствии с ис-

пользуемыми МВИ, безопасности и охраны окружающей среды.

Формы, входящие в состав паспорта аналитической лаборатории и включаемые в нормативно-техническую документацию по их аттестации, являются рекомендуемыми; уточненные в зависимости от специфики работы лаборатории формы высылаются предприятию (организации) не позднее, чем за полгода до проведения аттестации лаборатории. Приведенные в паспорте сведения должны ежегодно изменяться и дополняться по состоянию на 1 января текущего года в соответствии с изменениями в технической базе, персонале, нормавтино-технической документации и т. д. Дополнения и изменения вносятся также перед очередной и внеочередной аттестациями.

Конкретные формы представляемой аттестационной комиссии документации устанавливаются ИСО ЦНИИчермета для каждой аналитической лаборатории не позднее, чем за шесть месяцев до начала повторной аттестации.

8 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАДЗОР ЗА СТАНДАРТАМИ И СРЕДСТВАМИ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Задачи и функции органов государственного надзора

Главными задачами государственного надзора за стандартами и СИ являются обеспечение министерствами, ведомствами, предприятиями, организациями и учреждениями своевременного внедрения и строгого соблюдения стандартов[1] и метрологических правил, единства измерений в стране, а также анализ научно-технического уровня стандартов и СИ и содействие при их разработке наиболее эффективному использованию достижений науки и техники с целью повышения эффективности общественного производства, ускорения научно-технического прогресса, роста производительности труда, повышения технического уровня и качества продукции. Должностные лица, на которых возложено осуществле-

[1] Под стандартами в этой главе понимаются также утвержденные в установленном порядке технические условия и образцы (эталоны).

ние государственного надзора, являются по должности одновременно главными государственными инспекторами, их заместителями или государственными инспекторами по надзору за стандартами и СИ. Органы государственного надзора в соответствии с возложенными на них задачами:

а) контролируют своевременность внедрения и соблюдения стандартов и метрологических правил, в том числе устанавливающих требования к испытаниям и аттестации продукции;

б) проверяют правильность применения установленных в СССР единиц физических величин, состояние СИ, условия их изготовления, хранения, ремонта, поверки и применения, своевременность снятия с производства устаревших СИ и замены их на новые;

в) контролируют работу ведомственных служб стандартизации и метрологических служб;

г) осуществляют методическое руководство деятельностью инспекции по качеству продукции и других органов министерств и ведомств в части контроля за внедрением и соблюдением стандартов и метрологических правил и координируют эту деятельность;

д) обобщают результаты государственного надзора за стандартами и СИ, содействуют при их разработке наиболее эффективному использованию достижений науки и техники, анализируют причины несвоевременного внедрения и нарушений стандартов и метрологических правил, разрабатывают и проводят мероприятия по повышению действенности работы органов государственного надзора;

е) проводят государственные испытания, метрологическую аттестацию и государственную поверку СИ;

ж) вносят в установленном порядке предложения об отмене, ограничении срока действия или о пересмотре стандартов, метрологических правил и технических условий, если они не обеспечивают повышение технического уровня и качества продукции или противоречат действующему законодательству;

з) проводят экспертизу стандартов и технических условий при их государственной регистрации;

и) проверяют готовность предприятий, организаций и учреждений (далее — предприятий) к выполнению работ по изготовлению, ремонту и поверке СИ и выдают им при наличии такой готовности регистрационные удостоверения на право проведения указанных работ;

к) осуществляют аттестацию головных организаций министерств и ведомств по государственным испытаниям важнейших видов продукции производственно-технического и культурно-бытового назначения и выдачу им регистрационных удостоверений на право проведения этих испытаний по закрепленной за ними продукции;

л) принимают меры к устранению нарушений, выявленных в процессе контроля за внедрением и соблюдением стандартов и СИ.

Главные государственные инспектора, их заместители и государственные инспектора по надзору за стандартами и СИ имеют право:

а) получать от предприятий, министерств и ведомств необходимые сведения и материалы по вопросам внедрения и соблюдения стандартов и метрологических правил;

б) привлекать в необходимых случаях технические средства и специалистов предприятий, по согласованию с их руководителями, для проведения проверок и экспертиз, связанных с осуществлением государственного надзора, а также для контроля за устранением выявленных нарушений стандартов и метрологических правил;

в) беспрепятственно посещать для выполнения возложенных на них обязанностей, при предъявлении служебного удостоверения, предприятия с учетом установленного режима их работы;

г) отбирать образцы продукции для проверки соответствия ее стандартам в порядке, устанавливаемом Госстандартом по согласованию с Минфином СССР;

д) задерживать выпуск в обращение и приостанавливать применение СИ, не прошедших государственные испытания, метрологическую аттестацию, неповеренных или неисправных, давать обязательные для предприятий предписания об изъятии из обращения таких СИ, а в случае необходимости непосредственно изымать их из обращения;

е) запрещать передачу заказчику (в производство) и применение конструкторской, технологической и проектной документации, не соответствующей требованиям стандартов и метрологических правил, если это может повлечь снижение технического уровня и качества изделий;

ж) запрещать выпуск (в том числе из ремонта), реализацию, транспортирование, хранение и использование продукции, а также оказание услуг в сфере бытового обслуживания с нарушением стандартов и метрологических правил;

з) вносить в соответствующие министерства и ведомства, а также представлять руководителям предприятий, предложения о привлечении к ответственности должностных лиц, виновных в нарушении стандартов и метрологических правил, вплоть до освобождения их в установленном порядке от занимаемой должности;

и) давать обязательные для предприятий предписания об устранении нарушений стандартов и метрологических правил и причин, порождающих эти нарушения;

к) давать в установленном порядке предписания о применении экономических санкций к предприятиям в случае нарушения ими стандартов;

л) вводить на предприятиях в порядке, установленном Госстандартом, особый режим приемки готовой продукции в случаях систематического нарушения стандартов при ее выпуске;

м) запрещать головным организациям по испытаниям важнейших видов продукции производственно-технического и культурно-бытового назначения проводить испытания продукции, если при этом не обеспечивается соблюдение порядка испытаний, установленного стандартами и метрологическими правилами, а также отменять принятые решения по результатам этих испытаний;

н) прекращать работы по изготовлению, ремонту и поверке СИ предприятиями, не получившими в органах Госстандарта регистрационное удостоверение на право проведения указанных работ;

о) аннулировать регистрационные удостоверения на право изготовления, ремонта и поверки СИ или исключать из регистрационного удостоверения отдельные виды работ в случаях, если предприятиями, выполняющими эти работы, допущены нарушения стандартов и метрологических правил;

п) назначать сплошную одновременную поверку и устанавливать сокращенные межповерочные интервалы для СИ, находящихся в эксплуатации на предприятиях, допустивших нарушения правил поверки, запрещать использовать результаты измерений, погрешность которых не оценена с необходимой точностью;

р) давать должностным лицам предприятий обязательные для исполнения предприятия о прекращении производства продукции при нарушении на этих предприятиях стандартов и метрологических правил до устранения нарушений.

Право, предусмотренное пунктом «р», представляется

только главным государственным инспекторам СССР и союзной республики по надзору за стандартами и СИ и их заместителям, а пунктами «е» и «к» — главным государственным инспекторам по надзору за стандартами и СИ (директорам центров стандартизации и метрологии, начальникам лабораторий государственного надзора в автономных республиках, краях, областях и городах) и их заместителям.

Действия должностных лиц, осуществляющих государственный надзор, могут быть обжалованы вышестоящему должностному лицу в 10-дневный срок, если законодательством не установлен иной порядок обжалования. Подача жалобы не приостанавливает выполнение обжалуемого решения, за исключением меры, предусмотренной пунктом «р». Рассмотрение жалобы на действия должностных лиц, осуществляющих государственный надзор, проводится безотлагательно, но не позднее, чем в 15-дневный срок со дня поступления жалобы, а жалоб, требующих дополнительного изучения и проверки — в срок до одного месяца.

8.2. Государственный метрологический надзор

Основные положения государственного метрологического надзора, т. е. надзора за разработкой, производством, состоянием, применением и ремонтом СИ, за деятельностью ведомственных метрологических служб, за внедрением и соблюдением метрологических правил, в том числе правил метрологического обеспечения работ, проводимых во всех отраслях народного хозяйства, устанавливает ГОСТ 8.002—86. Государственный метрологический надзор проводят в целях обеспечения единства измерений как необходимого условия повышения эффективности производства, ускорения научно-технического прогресса, роста производительности труда, повышения технического уровня и качества продукции, обеспечения достоверного учета материальных, сырьевых и топливно-энергетических ресурсов, повышения эффективности управления в отраслях народного хозяйства.

Основной задачей государственного метрологического надзора является укрепление государственной дисциплины и повышение ответственности министерств (ведомств) и предприятий за своевременное внедрение и строгое соблюдение правил, установленных действующим законодательством, стандартами, инструкциями и

другими нормативно-техническими документами, за обеспечение единства измерений и метрологическое обеспечение работ, проводимых в отраслях народного хозяйства. Государственный метрологический надзор осуществляют: Госстандарт; республиканские управления Госстандарта в союзных республиках; центры стандартизации и метрологии, лаборатории государственного надзора за стандартами и измерительной техникой.

Госстандарт, в соответствии с возложенными на него задачами в области государственного метрологического надзора, осуществляет следующие функции: утверждает стандарты и другие нормативно-технические документы, обязательные для применения всеми министерствами, ведомствами, предприятиями; разрабатывает и утверждает планы работ по государственному метрологическому надзору; заслушивает отчеты руководителей министерств (ведомств) о состоянии дел на подчиненных предприятиях по результатам государственного метрологического надзора; проводит анализ результатов государственного метрологического надзора и разрабатывает мероприятия по устранению выявленных недостатков; осуществляет управление деятельностью органов государственного надзора.

Республиканские управления Госстандарта: разрабатывают и утверждают планы работ по государственному метрологическому надзору в союзной республике; обеспечивают организацию и проведение работ по государственному метрологическому надзору в республике, постоянное совершенствование и повышение эффективности государственного метрологического надзора; организуют проведение государственных контрольных испытаний СИ, выпускаемых в республике, государственной аттестации и государственной поверки СИ, а также регистрацию предприятий, изготовляющих, ремонтирующих и поверяющих СИ; организуют проведение выборочных проверок соблюдения метрологических правил в министерствах (ведомствах) и на предприятиях, расположенных на территории республики; обеспечивают своевременное принятие необходимых мер по внедрению и соблюдению метрологических правил, улучшению состояния и применения СИ, предупреждению и пресечению нарушений, а также по привлечению к установленной ответственности предприятий и должностных лиц, виновных в нарушении метрологических правил; заслушивают отчеты руководителей республи-

канских министерств (ведомств) о состоянии дел на подведомственных предприятиях по результатам государственного надзора: обеспечивают взаимодействие органов государственного надзора с правоохранительными и другими контролирующими органами республики; осуществляют контроль деятельности органов государственного надзора в республике.

Центры стандартизации и метрологии и лаборатории государственного надзора за стандартами и измерительной техникой: разрабатывают и утверждают в соответствии с планом государственной стандартизации и на основе планов, утвержденных республиканским управлением Госстандарта, планы работ по государственному метрологическому надзору на предприятиях закрепленной территории, обеспечивают повышение эффективности государственного надзора; проводят выборочные проверки соблюдения метрологических правил на предприятиях закрепленной территории; организуют и проводят государственные контрольные испытания СИ, выпускаемых предприятиями, государственную аттестацию и государственную поверку СИ, ведут регистрацию предприятий, изготовляющих, ремонтирующих и поверяющих СИ; применяют необходимые меры, направленные на внедрение и соблюдение метрологических правил, улучшение состояния и применения СИ, предупреждение и пресечение выявленных нарушений, а также меры по привлечению к установленной ответственности предприятий и должностных лиц, виновных в нарушении метрологических правил; взаимодействуют с правоохранительными и другими контролирующими органами на закрепленной территории.

Выполнение отдельных функций государственного метрологического надзора возлагается на метрологические научно-производственные объединения и научно-исследовательские институты.

В случае нарушения метрологических правил органы государственного надзора применяют в отношении предприятий и виновных должностных лиц установленные законодательством правовые меры и дают обязательные предписания об устранении выявленных нарушений. Отрицательные результаты государственных приемочных испытаний опытного образца нового типа СИ являются основанием для отказа в утверждении этого типа СИ и выдачи разрешения на производство и выпуск в обращение СИ установочной серии. Реализация серийно из-

готовляемых СИ, не прошедших государственные испытания в соответствии с ГОСТ 8.001—80, является основанием для применения экономических санкций в виде перечисления всей суммы прибыли, полученной предприятием за эту продукцию, в доход бюджета и исключения данной продукции в натуральном и стоимостном выражении из отчетных данных предприятия о выполнении плана.

Отрицательные результаты государственных контрольных испытаний СИ являются основанием для: запрета (задержки) выпуска в обращение изготовляемых СИ; применения экономических санкций; лишения права серийного производства СИ и аннулирования регистрационного удостоверения на право проведения этих работ. Отрицательные результаты метрологической аттестации вновь разработанных СИ, не предназначенных для серийного производства, служат основанием для запрета (приостановления) их применения. Реализация вновь разработанных СИ, не прошедших метрологическую аттестацию, является основанием для применения экономических санкций, отрицательные результаты метрологической аттестации эксплуатируемых СИ — основанием для запрета их применения и аннулирования свидетельства о метрологической аттестации.

Отрицательные результаты государственной поверки СИ являются основаним для: запрета (задержки) применения или выпуска в обращение СИ, предписания об изъятии СИ в обращения и эксплуатации, а в необходимых случаях — непосредственного их изъятия; гашения оттисков поверительных клейм на СИ, аннулирования свидетельства о поверке или записи о непригодности СИ в его техническом паспорте; опечатывания СИ способом, исключающим возможность их дальнейшего применения; назначения сплошной единовременной поверки всех СИ, находящихся в эксплуатации, или определенной их номенклатуры в органах государственного надзора; установления сокращенных межповерочных интервалов для СИ, находящихся в эксплуатации.

Нарушение установленных стандартами и иными нормативно-техническими документами требований к изготовлению, ремонту и поверке СИ — основание для: отказа в выдаче регистрационного удостоверения на право выполнения указанных работ; предписания о прекращении этих работ и аннулирования ранее выданного регистрационного удостоверения; исключения из ре-

гистрационного удостоверения тех видов работ, по которым допущены нарушения.

При проверке состояния и применения СИ, деятельности ведомственных метрологических служб в министерствах (ведомствах) и на предприятиях, внедрения и соблюдения метрологических правил выявленные нарушения являются основанием для применения рассмотренных выше правовых мер, а при установлении случаев применения нормативно-технической и технической документации на процессы измерений, погрешность которых не была оценена с необходимой точностью, — для запрета использования указанной документации.

Особо серьезные нарушения метрологических правил, влекущие выпуск нестандартной недоброкачественной продукции, служат основанием для обязательных предписаний должностным лицам предприятий о прекращении производства продукции до устранения нарушений. В случаях, когда нарушения метрологических правил являются следствием выполнения или ненадлежащего выполнения должностными лицами проверяемых предприятий возложенных на них служебных обязанностей, органы государственного надзора вправе вносить в соответствующие министерства (ведомства) и представлять руководителям предприятий предложения о привлечении виновных лиц к дисциплинарной ответственности вплоть до освобождения в установленном порядке от занимаемой должности.

При выявлении нарушений метрологических правил, которые в соответствии с действующим законодательством влекут за собой административную ответственность должностных лиц в виде предупреждения или денежного штрафа, органы государственного надзора составляют в установленном порядке протокол и направляют материалы в административные комиссии при исполнительных комитетах районных, городских и районных в городах Советов народных депутатов.

В случае, когда допущенные по вине должностных лиц нарушения по своему характеру влекут за собой в соответствии с действующим законодательством уголовную ответственность, органы государственного надзора направляют в установленном порядке материалы проверок следственным органам. Решение о выборе правовых мер, соответствующих допущенным нарушениям метрологических правил, принимают должностные лица

органов государственного надзора в пределах полномочий, предоставленных Председателем Госстандарта.

8.3. Порядок проведения проверок качества промышленной продукции органами государственного надзора

Порядок проведения проверок соблюдения стандартов установлен инструкцией РД 50-507-84, а проверок качества промышленной продукции на соответствие требованиям стандартов и технических условий — разработанной в развитие РД 50-507-84 инструкцией РД 50-587-85. Ниже рассмотрены основные положения этой инструкции, имеющие непосредственное отношение к продукции черной металлургии.

Проверки качества промышленной продукции проводятся с целью предотвращения выпуска и пресечения поставки потребителю продукции ненадлежащего качества. Проверке подлежит продукция, принятая службой технического контроля предприятия и подготовленная к отправке (отгрузке) потребителю. При этом может быть проверена одна партия продукции, несколько партий или вся готовая продукция одного или нескольких наименований.

Для проверки качества продукции на соответствие требованиям нормативно-технической документации используется выборочный контроль, план которого устанавливается государственным инспектором. При установлении плана контроля должны быть использованы накопленные государственным инспектором, за которым закреплено проверяемое предприятие, сведения об организационно-техническом уровне предприятия и качества продукции, а также другая информация, полученная при подготовке к проверке. При этом определяются: количество наименований (марок) проверяемой продукции; объем проверяемой продукции по каждому ее наименованию; количество отбираемых от каждой партии проб (образцов) продукции.

Первоочередной операцией проверки качества продукции является отбор проб от ее партии. Методика отбора и количество отбираемых проб (объем выборки) должны соответствовать требованиям, изложенным в нормативно-технической документации на продукцию. Размер каждой партии продукции указывается в акте отбора проб в натуральном (в единицах измерений) и в стои-

мостном (в тыс. руб.) выражениях; в акте делается запись: «Поставка (реализация) партий продукции, от которых отобраны пробы запрещается до окончания проверки».

При отборе проб государственный инспектор устанавливает соответствие требованиям нормативно-технической документации упаковки, консервации, маркировки и комплектности проверяемой продукции, а также наличие предусмотренного комплекса документации, сопровождающей готовую продукцию. Перед проведением контроля продукции устанавливается: состояние нормативно-технической документации на проверяемую продукцию (своевременность и правильность внесения изменений, срок действия, соответствие действующим стандартам); обеспеченность контроля средствами испытаний и измерений и готовность их и испытательных подразделений (в том числе аналитической службы) к проведению контроля с нормированной точностью. Отобранные для проверки пробы подвергают техническому осмотру, органолептическому и измерительному контролю (инспекционным испытаниям, анализам, измерениям) на соответствие нормативно-технических документов (указаными в них методами).

Объем испытаний проб устанавливается государственным инспектором, исходя из специфики проверяемой продукции; при наличии достоверной информации об ее качестве допускается сокращать количество контролируемых параметров. Контроль показателей назначения, определяющих потребительские и эксплуатационные свойства продукции, а также экономного использования ресурсов, ограничения вредных воздействий и других основных показателей качества, в том числе химического состава, обязателен. Если на проверяемую продукцию имеется государственный стандарт общих технических требований, контроль качества продукции проводится на соответствие указанным в нем требованиям к ступеням качества продукции.

Испытания продукции проводят специалисты предприятия при обязательном присутствии государственного инспектора. В случае необходимости испытания проводит государственный инспектор или привлеченные им для этой цели специалисты, или их проведение поручается соответствующей головной организации по государственным испытаниям важнейших видов продукции производственно-технического и культурно-бытового

назначения, территориальным органам Госстандарта и другим организациям, имеющим соответствующую испытательную базу.

Если в ходе испытаний хотя бы по одному показателю качества продукции обнаружены критические дефекты[1], в том числе по показателям назначения или безопасности или выявлены другие нарушения требований нормативно-технической документации, снижающие качество продукции и ее технический уровень, государственный инспектор вправе прекратить дальнейшие испытания и принять решение о несоответствии качества проверяемой продукции требованиям нормативно-технической документации

По результатам испытаний проб, составляется протокол, который подписывается государственным инспектором, уполномоченным на это представителем предприятия и специалистами, проводившими испытания. В протокол заносятся только отрицательные результаты контроля проб продукции. При положительных результатах контроля в протоколе делается запись о том, что нарушений не установлено. Результаты испытания проб распространяются на всю проверяемую продукцию; при отсутствии в нормативно-технической документации требований к выборочному контролю (сплошной контроль) государственный инспектор распространяет результаты испытаний проб на весь объем проверяемой партии, исходя из уровня дефектности, равного нулю, при котором в случае несоответствия установленным требованиям хотя бы одной пробы, вся проверенная партия бракуется, т. е. считается не соответствующей нормативно-технической документации.

При несоответствии проверенной продукции предъявляемым к ней требованиям государственный инспектор выявляет причины нарушений, факты, период и объемы реализации продукции, не соответствующей нормативно-технической документации, и другие данные, необходимые для обоснованного применения к предприятию и его должностным лицам правовых мер. При этом, исходя из характера выявленных нарушений, контролю подвергаются те составляющие производственного процесса и службы, которые могли отрицательно повлиять на качество проверяемой продукции (примерный пере-

---

[1] Критический дефект — дефект, при наличии которого использование продукции по назначению практически невозможно или недопустимо (ГОСТ 15467—79).

чень причин нарушения стандартов приведен в табл. 8.1).

При необходимости проверки уровня метрологического обеспечения производства проверенной продукции устанавливается обеспеченность производственных операций СИ и МВИ, их состояние и правильность выполнения измерений. При использовании СИ и МВИ, не предусмотренных нормативно-технической документацией, устанавливается их соответствие по точности требованиям ГОСТ 8.010—72[1], для НСИ устанавливается соответствие их аттестации требованиям ГОСТ 8.326—78. Правильность применения СИ может быть оценена путем выборочной инспекционной поверки. Для оценки правильности выполнения измерений устанавливается обеспечение условий, необходимых для получения достоверных результатов измерений, в том числе: соответствие монтажа и установки СИ требованиям стандартов; соблюдение МВИ; достоверность результатов измерений (путем проведения повторных измерений).

Если проверяемая продукция аттестована, государственный инспектор устанавливает: соблюдение требований порядка аттестации промышленной продукции по категориям качества; соответствие показателей технического уровня и качества продукции значениям, зафиксированным в материалах аттестации; наличие зарегистрированного в установленном порядке решения государственной аттестационной комиссии; наличие свидетельства об аттестации продукции по высшей категории качества, оформленного в установленном порядке; соблюдение срока действия присвоенной продукции категории качества; наличие данных о проведении государственных испытаний продукции и отражение их результатов в карте технического уровня и качества продукции.

При проверке продукции, поставляемой на экспорт, наряду с требованиями нормативно-технической документации, устанавливается ее соответствие дополнительным требованиям к качеству изготовления, предусмотренным в заказ-нарядах. Проверка продукции, производимой по лицензиям проводится в соответствии с требованиями технической документации, предусмотренной ГОСТ 15.311—82.

---

[1] Применение указанных МВИ в определенных (нормированных) условиях должно обеспечить заданные показатели точности измерений.

ТАБЛИЦА 8.1

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИЧИН НАРУШЕНИЯ СТАНДАРТОВ

Причины нарушения стандартов	Данные, приводимые в акте проверки в разделе «Причины нарушения стандартов»
Применяемая нормативно-техническая документация, образцы (эталоны) не соответствуют требованиям действующих стандартов	Параметры, показатели качества и характеристики, не соответствующие требованиям государственных стандартов; несоблюдение требований к изготовлению, хранению образцов и т. п.
Применяемая конструкторская, технологическая и другая техническая документация не соответствуют установленным требованиям	Нарушение стандартов в конструкторской, технологической и другой технической документации, пункты, параграфы, по которым документация не соответствуют требованиям стандартов на продукцию
Несоблюдение технологической дисциплины Неудовлетворительное состояние технологического оборудования, оснастки, инструмента	Нарушаемые параметры технологических операций (режимов); значения параметров: требуемые, фактические Наименование технологического оборудования, оснастки, инструмента, отсутствующего, используемого не по назначению, неудовлетворительного состояния
Неудовлетворительное состояние метрологического обеспечения	Контрольно-измерительные операции, не обеспеченные СИ, отсутствующие МВИ и СИ, другие нарушения метрологических правил (несоответствие требованиям стандартов и метрологических правил применяемых СИ (или) МВИ; несоответствие требованиям монтажа, установки и эксплуатации СИ, нарушение требований МВИ и т. д.)
Неудовлетворительное качество сырья, материалов и комплектующих изделий	К акту прилагается справка о претензиях предприятия к качеству поставляемых сырья, материалов и комплектующих изделий
Неудовлетворительная работа ОТК предприятия	Наличие и качество осуществления входного, операционного, приемочного контроля
Другие причины	

По результатам проверки оформляется акт по установленной форме. В случае, когда качество продукции соответствует требованиям стандартов, но выявлены отдельные нарушения, не повлиявшие (не влияющие) на ее качество, проверка (так же, как и в случае, если нарушений не обнаружено) считается положительной. В акте проверки делается запись о соответствии качества продукции нормативно-технической документации, но указываются недостатки (если они выявлены). При несоответствии качества продукции требованиям стандартов в выводах акта проверки дается заключение о качестве проверенной продукции, указываются конкретные данные и факты, подтверждающие установленные нарушения стандартов, нестабильности качества продукции, реализация такой продукции и другие данные, обосновывающие применение экономических санкций и других мер воздействия к предприятию и его должностным лицам. При необходимости даются обоснованные предложения об отмене решения государственной аттестационной комиссии.

В зависимости от характера нарушений к акту прилагается: справка о реализации продукции и фактической прибыли, полученной от ее реализации (в случае применения экономических санкций); справка о претензиях к качеству сырья, материалов и комплектующих изделий (при их наличии); справка об основных покупателях (получателях) продукции (в случаях применения экономических санкций и рассмотрения вопроса о передаче материалов проверки в органы арбитража). При установлении нарушений требований нормативно-технической документации акт проверки является основанием для применения в отношении предприятий и виновных должностных лиц правовых мер, приведенных в разделе 8.2. При установлении нарушений порядка аттестации продукции и в случае применения экономических санкций решение государственной аттестационной комиссии о присвоении продукции категории качества подлежат отмене.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Общие вопросы метрологии и метрологического обеспечения; метрологические аспекты аналитической химии

Бурдун Г. Д., Марков Б. Н. Осиовы метрологии. — М.: Изд-во стаидартов, 1985. — 256 с. с ил.

Земельман М. Л. О поиятии «измереиие» и его обобщениях. — Измерительиая техиика, 1985, № 2. с. 3—4.

Каплан Б. Я., Филимонов Л. Н. Особеииости метрологии аиалитического коитроля и его стаидартизация. — Заводская лаборатория, 1985, т. 51, № 6, с. 3—7.

Лонцих С. В. Метрология аиализа веществ и материалов. — Заводская лаборатория, 1985, т. 51, № 6, с. 12—17.

Осиовополагающие стандарты в области метрологии — М.: Изд-во стаидартов, 1986. — 263 с.

Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Огурцов В. М. Управлеиие качеством химического анализа в металлургии. — М.: Металлургия, 1979. — 208 с.

Руководство по аиалитической химии: Пер. с ием. / Под ред. Ю. А. Клячко — М.: Мир, 1975. — 461 с.

Система государствеиных испытаиий продукции. Сбориик иормативио-техиических докумеитов. — М.: Изд-во стандартов, 1983. — 166 с.

Тюрин Н. И. Введеиие в метрологию. — М.: Изд-во стаидартов, 1985. — 248 с. с ил.

Doerfell K., Eckschlager K. — Optimale Strategien in der Analytik. Frankfurt — M.: Verlag Harri Dentsch Thun, 1981. — 246 S.

Математическая статистика и ее применение для обработки результатов измерений

Зайдель А. Н. Ошибки измереиий физических величии. — Л.: Наука, 1981. — 112 с.

Налимов В. В. Примеиеиие математической статистики при аиализе веществ. — М.: Физматгиз, 1960. — 431 с. с ил.

Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитина Г. В. Киига для иачииающего исследователя-химика. Л.: — Химия. Леиииградское отделеиие, 1987. — 280 с.

Хальд А. Математическая статистика с техническими приложеииями — М.: ИЛ., 1956. — 664 с. с ил.

Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического аиализа. — Л.: Химия. Леиииградское отделеиие, 1984. — 168 с. с ил.

Шор Я. Б. Статистические методы аиализа и коитроля качества и иадежиости. — М.: Советское радио, 1962. — 552 с.

BS 2846: Part 7: British Standard. Guide to Statistical Interpretation of data. 1984. — 13 p.

Draft ISO Guide 33. Uses of Certified Reference Materials for the Assessment of a Measurement Procedure, 1984. — 28 p.

Экспериментальная оценка погрешностей измерений химического состава

Плинер Ю. Л., Полежаев Ю. М., Пырина М. П. и др. Точиость химического аиализа черных металлов. — Метрологическая служба в СССР, 1985, вып. 12, с. 4—8.

Прудников Е. Д. Общая осиова для метрологической и теоретической

характеристики методов спектроскопии. — XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Спектральный анализ: Тез. докл. / Томский филиал СО АН СССР. Томск, 1983, с. 162—164.

Свечникова Е. А., Шадрина Н. К., Коркодинова Т. П. и др. Применение стандартных образцов для оценки показателей точности спектрального анализа в черной металлургии. — В сб.: Разработка и применение стандартных образцов материалов черной металлургии. — М.: Металлургия, 1985, с. 5—8.

Силин А. В. Межлабораторные испытания в системе метрологического обеспечения качества промышленных материалов / Серия — Метрологическое обеспечение измерений. — М.: Госстандарт ВНИИКИ, 1979, вып. 3, 28 с.

Bastenaire F., Feillolay A. Lessons Learnt from routine round robin analytical tests regarding the certification and use of reference materials. — Bureau of Analysed Samples Limited, 1978, p. 45—72.

Lewis L. L. Interlaboratory Testing Programs for the Chemical Analysis of Metals. — ASTM Standardization News, 1978, N 9, p. 19—23.

Tetsu — to — Hagane, 1985, v. 71, N 15, p. 224—226.

Tetsu — to — Hagane, 1985, v. 71, N 3, p. 48.

Die Untersuchung der metallischen Stoffe. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, 1982, Bd. 2A, S. 44.

Stetter A. Über die Genauigkeit chemischer Untersuchungsverfahren für Stähle unter Betriebsbedingungen. Arch. Eisenhüttenwes., 1978, Bd. 49, N 7, S. 347—350.

Разработка, выпуск и формирование номенклатур стандартных образцов

Кузьмин И. М. Система стандартных образцов для химического анализа материалов черной металлургии. — Измерительная техника, 1981, № 7, с. 65—66.

Лаппо С. И., Кузьмин И. М., Силин А. В. Таблицы стандартных образцов черных металлов: Справочник. — М.: Металлургия, 1983. — 134 с.

Паршин А. К. и Лонцих С. В. Планирование межлабораторных экспериментов при аттестации государственных стандартных образцов состава. — Журнал аналитической химии, 1985, вып. 3, с. 545—556.

Плинер Ю. Л., Пырина М. П., Курбатова В. И. Разработка стандартных образцов высшей точности. — Журнал аналитической химии, 1977, вып. 5, с. 858—864.

Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Устинова В. И. Стандартные образцы спектроаналитических сигналов. — Журнал прикладной спектроскопии, т. XXXIX, 1983, вып. 5, с. 725—729.

Плинер Ю. Л., Степин В. В., Устинова В. И. Стандартные образцы металлургических материалов. — М.: Металлургия, 1976. — 296 с.

Свечникова Е. А. Разработка системы стандартных образцов для спектрального анализа материалов черной металлургии. — В кн.: Новые методы аттестации стандартных образцов. Научн. тр / ИСО ЦНИИЧМ. — М.: Металлургия, 1981, с. 17—22.

Справочник на стандартните образци за състав и свойства на вещества и материалите. Държавен комитет за стандартизация при Министерския съвет. София, 1980. — 91 с.

Certified Reference Materials. MBH. Analytical Limited. England, January 1983. — 41 p.

Standard Reference Materials. Catalog NBS. Spec. Publ. 260. U. S. Department of Commerce, USA, 1984—85 Edition. 173 p.

Seward R. W., Yolken H. T. Standard samples — data and materials. — U. S. Dep. Commerce Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., N 463, p. VII 4/1—VII 4/14.
Certified Reference Materials. Catalog N 477. England, Cleveland, March, 1979.
Catalogue des materiaux de reference francais. Bureau national de metrologie. Paris, Fevrier, 1977.
Harimaya S. Preparation and quality control of microelements series B of Japan standard reference materials for analysis of iron and steel. — Trans. Iron and Steel Inst. Jap., 1979, v. 19, p. 301—310.
Katalog der vom ASMW beglaubigten Normalproben. DDR, Berlin, 1979.

Метрологическое обеспечение измерений химического состава на базе применения стандартных образцов

Винник В. И., Гусарский Е. Ю., Петрова Г. А. и др. Аттестация аналитических лабораторий — составная часть внедрения КС УКП на предприятиях. — Измерительная техника, 1978, № 10, с. 3—5.
Земельман М. А., Михайленко В. Д., Цейтлин В. Г. О нормировании метрологических характеристик индивидуально градуируемых средств измерений. — Измерительная техника, 1977, № 10, с. 17—18.
Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Остроумова Г. В. — М.: Недра, 1979. — 400 с.
Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Устинова В. И. К вопросу о метрологическом обеспечении спектроаналитического контроля. — Журнал прикладной спектроскопии, т. XXXIV, 1981, вып. 6, с. 965—969.
Плинер Ю. Л., Соколова И. В. К расчету нормативов точности при аттестации методик количественного анализа. — В кн.: Аттестация методик выполнения измерений на базе применения стандартных образцов. Науч. тр. / ИСО ЦНИИЧМ. — М.: Металлургия, 1982, с. 5—9.
Семенко Н. Г. Роль стандартных образцов веществ и материалов в обеспечении единства измерений состава веществ. — Измерительная техника, 1985, № 3, с. 48—49.
Чарыков А. К. Метрологические характеристики химического анализа (рекомендации по аттестации методик, разрабатываемых в аналитических лабораториях). — Вестник ЛГУ Физика — химия. — Л.: 1984, вып. 4, с. 64—71.
Linde T. R. Reference materials in the Steel industry — ASTM Standardization News, February, 1985, p. 32—41.
Cali P. Reference Materials their production, certification and use in computible measurement networks. — Euroanalyses III. Rev. analyt. Chem. London, 1979, p. 153—172.
Griepink B. Certified reference materials in control of analytical quality. — Heavy Metals in the Environment, September 1983, v. 1 p. 87—93.
Uriano G., Gravatt C. C. The role of Reference Materials and Reference Methods in Chemical Analysis. — CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, October, 1977, p. 361—411.
Sutarno R., Steger H. P. The use of certified Reference Materials in the Verification of Analytical Data and Method. — Talanta, 1985, v. 32, N 6, p. 439—445.
Uriano G., Cali P. Role of reference materials and reference methods in the measurement process. — Validation of the measurement process Symposium Serus 63, American Chemical Soc. Washington D. C., 1977, p. 140—161.

Приложение 1 **ЗНАЧЕНИЕ ФУНКЦИЙ $\Phi(U_{кр})$**

$U_{кр}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				$-4{,}99 \leqslant U_{кр} \leqslant 0$						
0,0	0,5000	0,4960	0,4920	0,4880	0,4840	0,4801	0,4761	0,4721	0,4681	0,4641
0,1	0,4602	0,4562	0,4522	0,4483	0,4443	0,4404	0,4364	0,4325	0,4286	0,4247
0,2	0,4207	0,4168	0,4129	0,4090	0,4052	0,4013	0,3974	0,3936	0,3897	0,3859
0,3	0,3821	0,3783	0,3745	0,3707	0,3669	0,3632	0,3594	0,3557	0,3520	0,3483
0,4	0,3446	0,3409	0,3372	0,3336	0,3300	0,3264	0,3228	0,3192	0,3156	0,3121
0,5	0,3085	0,3050	0,3015	0,2981	0,2946	0,2912	0,2877	0,2843	0,2810	0,2776
0,6	0,2743	0,2709	0,2676	0,2643	0,2611	0,2578	0,2546	0,2514	0,2483	0,2451
0,7	0,2420	0,2389	0,2358	0,2327	0,2297	0,2266	0,2236	0,2206	0,2177	0,2148
0,8	0,2119	0,2090	0,2061	0,2033	0,2005	0,1977	0,1949	0,1922	0,1894	0,1867
0,9	0,1841	0,1814	0,1788	0,1762	0,1736	0,1711	0,1685	0,1660	0,1635	0,1611
1,0	0,1587	0,1562	0,1539	0,1515	0,1492	0,1469	0,1446	0,1423	0,1401	0,1379
1,1	0,1357	0,1335	0,1314	0,1292	0,1271	0,1251	0,1230	0,1210	0,1190	0,1170
1,2	0,1151	0,1131	0,1112	0,1093	0,1075	0,1056	0,1038	0,1020	0,1003	0,09853
1,3	0,09680	0,09510	0,09342	0,09176	0,09012	0,08851	0,08691	0,08534	0,08379	0,08226
1,4	0,08076	0,07927	0,07780	0,07636	0,07493	0,07353	0,07215	0,07078	0,06944	0,06811
1,5	0,06681	0,06552	0,06426	0,06301	0,06178	0,06057	0,05938	0,05821	0,05705	0,05592
1,6	0,05480	0,05370	0,05262	0,05155	0,05050	0,04947	0,04846	0,04746	0,04648	0,04551
1,7	0,04557	0,04363	0,04272	0,04182	0,04093	0,04006	0,03920	0,03836	0,03754	0,03673
1,8	0,03593	0,03515	0,03438	0,03362	0,03288	0,03216	0,03144	0,03074	0,03005	0,02938
1,9	0,02872	0,02807	0,02743	0,02680	0,02619	0,02556	0,02500	0,02442	0,02385	0,02330
2,0	0,02275	0,02222	0,02169	0,02118	0,02068	0,02018	0,01970	0,01923	0,01876	0,01831
2,1	0,01786	0,01743	0,01700	0,01659	0,01618	0,01578	0,01539	0,01500	0,01463	0,01426
2,2	0,01390	0,01355	0,01321	0,01287	0,01255	0,01222	0,01191	0,01160	0,01130	0,01101
2,3	0,01072	0,01044	0,01017	$0{,}0^{2}9903$	$0{,}0^{2}9642$	$0{,}0^{2}9387$	$0{,}0^{2}9137$	$0{,}0^{2}8894$	$0{,}0^{2}8656$	$0{,}0^{2}8424$
2,4	$0{,}0^{2}8198$	$0{,}0^{2}7976$	$0{,}0^{2}7760$	$0{,}0^{2}7549$	$0{,}0^{2}7344$	$0{,}0^{2}7143$	$0{,}0^{2}6947$	$0{,}0^{2}6756$	$0{,}0^{2}6569$	$0{,}0^{2}6387$

Продолжение

$U_{кр}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,5	$0,0^{2}6210$	$0,0^{2}6037$	$0,0^{2}5868$	$0,0^{2}5703$	$0,0^{2}5543$	$0,0^{2}5386$	$0,0^{2}5234$	$0,0^{2}5085$	$0,0^{2}4940$	$0,0^{2}4799$
2,6	$0,0^{2}4661$	$0,0^{2}4257$	$0,0^{2}4396$	$0,0^{2}4269$	$0,0^{2}4145$	$0,0^{2}4025$	$0,0^{2}3907$	$0,0^{2}3793$	$0,0^{2}3681$	$0,0^{2}3573$
2,7	$0,0^{2}3467$	$0,0^{2}3364$	$0,0^{2}3264$	$0,0^{2}3167$	$0,0^{2}3072$	$0,0^{2}2980$	$0,0^{2}2890$	$0,0^{2}2803$	$0,0^{2}2718$	$0,0^{2}2635$
2,8	$0,0^{2}2555$	$0,0^{2}2477$	$0,0^{2}2401$	$0,0^{2}2327$	$0,0^{2}2256$	$0,0^{2}2186$	$0,0^{2}2118$	$0,0^{2}2052$	$0,0^{2}1988$	$0,0^{2}1926$
2,9	$0,0^{2}1866$	$0,0^{2}1807$	$0,0^{2}1750$	$0,0^{2}1695$	$0,0^{2}1641$	$0,0^{2}1589$	$0,0^{2}1538$	$0,0^{2}1489$	$0,0^{2}1441$	$0,0^{2}1395$
3,0	$0,0^{2}1350$	$0,0^{2}1306$	$0,0^{2}1264$	$0,0^{2}1223$	$0,0^{2}1183$	$0,0^{2}1144$	$0,0^{2}1107$	$0,0^{2}1070$	$0,0^{2}1035$	$0,0^{2}1001$
3,1	$0,0^{3}9676$	$0,0^{3}9354$	$0,0^{3}9043$	$0,0^{3}8740$	$0,0^{3}8447$	$0,0^{3}8164$	$0,0^{3}7888$	$0,0^{3}7622$	$0,0^{3}7364$	$0,0^{3}7114$
3,2	$0,0^{3}6871$	$0,0^{3}6637$	$0,0^{3}6410$	$0,0^{3}6190$	$0,0^{3}5976$	$0,0^{3}5770$	$0,0^{3}5571$	$0,0^{3}5377$	$0,0^{3}5190$	$0,0^{3}5009$
3,3	$0,0^{3}4834$	$0,0^{3}4665$	$0,0^{3}4501$	$0,0^{3}4342$	$0,0^{3}4180$	$0,0^{3}4041$	$0,0^{3}3897$	$0,0^{3}3758$	$0,0^{3}3624$	$0,0^{3}3495$
3,4	$0,0^{3}3369$	$0,0^{3}3248$	$0,0^{3}3131$	$0,0^{3}3018$	$0,0^{3}2909$	$0,0^{3}2803$	$0,0^{3}2701$	$0,0^{3}2602$	$0,0^{3}2507$	$0,0^{3}2415$
3,5	$0,0^{3}2326$	$0,0^{3}2241$	$0,0^{3}2158$	$0,0^{3}2078$	$0,0^{3}2001$	$0,0^{3}1926$	$0,0^{3}1854$	$0,0^{3}1785$	$0,0^{3}1718$	$0,0^{3}1653$
3,6	$0,0^{3}1591$	$0,0^{3}1531$	$0,0^{3}1473$	$0,0^{3}1417$	$0,0^{3}1363$	$0,0^{3}1311$	$0,0^{3}1261$	$0,0^{3}1213$	$0,0^{3}1166$	$0,0^{3}1121$
3,7	$0,0^{3}1078$	$0,0^{3}1036$	$0,0^{4}9961$	$0,0^{4}9574$	$0,0^{4}9201$	$0,0^{4}8842$	$0,0^{4}8496$	$0,0^{4}8162$	$0,0^{4}7841$	$0,0^{4}7532$
3,8	$0,0^{4}7275$	$0,0^{4}6948$	$0,0^{4}6673$	$0,0^{4}6407$	$0,0^{4}6152$	$0,0^{4}5906$	$0,0^{4}5669$	$0,0^{4}5442$	$0,0^{4}5223$	$0,0^{4}5012$
3,9	$0,0^{4}4810$	$0,0^{4}4615$	$0,0^{4}4427$	$0,0^{4}4247$	$0,0^{4}4074$	$0,0^{4}3908$	$0,0^{4}3747$	$0,0^{4}3594$	$0,0^{4}3446$	$0,0^{4}3304$
4,0	$0,0^{4}3167$	$0,0^{4}3036$	$0,0^{4}2910$	$0,0^{4}2789$	$0,0^{4}2673$	$0,0^{4}2561$	$0,0^{4}2454$	$0,0^{4}2351$	$0,0^{4}2252$	$0,0^{4}2157$
4,1	$0,0^{4}2066$	$0,0^{4}1978$	$0,0^{4}1894$	$0,0^{4}1814$	$0,0^{4}1737$	$0,0^{4}1662$	$0,0^{4}1591$	$0,0^{4}1523$	$0,0^{4}1458$	$0,0^{4}1395$
4,2	$0,0^{4}1335$	$0,0^{4}1277$	$0,0^{4}1222$	$0,0^{4}1168$	$0,0^{4}1118$	$0,0^{4}1069$	$0,0^{4}1022$	$0,0^{5}9774$	$0,0^{5}9345$	$0,0^{5}8934$
4,3	$0,0^{5}8540$	$0,0^{5}8163$	$0,0^{5}7801$	$0,0^{5}7455$	$0,0^{5}7124$	$0,0^{5}6807$	$0,0^{5}6503$	$0,0^{5}6212$	$0,0^{5}5934$	$0,0^{5}5668$
4,4	$0,0^{5}5413$	$0,0^{5}5169$	$0,0^{5}4935$	$0,0^{5}4712$	$0,0^{5}4498$	$0,0^{5}4294$	$0,0^{5}4098$	$0,0^{5}3911$	$0,0^{5}3732$	$0,0^{5}3561$
4,5	$0,0^{5}3398$	$0,0^{5}3241$	$0,0^{5}3092$	$0,0^{5}2949$	$0,0^{5}2813$	$0,0^{5}2682$	$0,0^{5}2558$	$0,0^{5}2439$	$0,0^{5}2325$	$0,0^{5}2216$
4,6	$0,0^{5}2112$	$0,0^{5}2013$	$0,0^{5}1919$	$0,0^{5}1828$	$0,0^{5}1742$	$0,0^{5}1660$	$0,0^{5}1581$	$0,0^{5}1506$	$0,0^{5}1434$	$0,0^{5}1366$
4,7	$0,0^{5}1301$	$0,0^{5}1239$	$0,0^{5}1179$	$0,0^{5}1123$	$0,0^{5}1069$	$0,0^{5}1017$	$0,0^{6}9680$	$0,0^{6}9211$	$0,0^{6}8765$	$0,0^{6}8339$
4,8	$0,0^{6}7933$	$0,0^{6}7547$	$0,0^{6}7178$	$0,0^{6}6827$	$0,0^{6}6492$	$0,0^{6}6173$	$0,0^{6}5869$	$0,0^{6}5580$	$0,0^{6}5304$	$0,0^{6}5042$
4,9	$0,0^{6}4792$	$0,0^{6}4554$	$0,0^{6}4327$	$0,0^{6}4111$	$0,0^{6}3906$	$0,0^{6}3711$	$0.0^{6}3525$	$0,0^{6}3348$	$0,0^{6}3179$	$0,0^{6}3019$

$0{,}00 \leqslant U_{кр} \leqslant 4{,}99$

0,0	0,5000	0,5040	0,5080	0,5120	0,5160	0,5199	0,5239	0,5279	0,5319	0,5359
0,1	0,5398	0,5438	0,5478	0,5517	0,5557	0,5596	0,5636	0,5675	0,5714	0,5753
0,2	0,5793	0,5832	0,5871	0,5910	0,5948	0,5987	0,6026	0,6064	0,6103	0,6141
0,3	0,6179	0,6217	0,6255	0,6293	0,6331	0,6368	0,6406	0,6443	0,6480	0,6517
0,4	0,6554	0,6591	0,6628	0,6664	0,6700	0,6736	0,6772	0,6808	0,6844	0,6879
0,5	0,6915	0,6950	0,6985	0,7019	0,7054	0,7088	0,7123	0,7157	0,7190	0,7224
0,6	0,7257	0,7291	0,7324	0,7357	0,7389	0,7422	0,7454	0,7486	0,7517	0,7549
0,7	0,7580	0,7611	0,7642	0,7673	0,7703	0,7734	0,7764	0,7794	0,7823	0,7852
0,8	0,7881	0,7910	0,7939	0,7967	0,7995	0,8023	0,8051	0,8078	0,8106	0,8133
0,9	0,8159	0,8186	0,8212	0,8238	0,8264	0,8289	0,8315	0,8340	0,8365	0,8389
1,0	0,8413	0,8438	0,8461	0,8485	0,8508	0,8531	0,8554	0,8577	0,8599	0,8621
1,1	0,8643	0,8665	0,8686	0,8708	0,8729	0,8749	0,8770	0,8790	0,8810	0,8830
1,2	0,8849	0,8869	0,8888	0,8907	0,8925	0,8944	0,8962	0,8980	0,8997	0,90147
1,3	0,90320	0,90490	0,90658	0,90824	0,90988	0,91149	0,91309	0,91466	0,91621	0,91774
1,4	0,91924	0,92073	0,9220	0,92364	0,92507	0,92647	0,92785	0,92922	0,93056	0,93189
1,5	0,93319	0,93448	0,93574	0,93699	0,93822	0,93943	0,94062	0,94179	0,94255	0,94408
1,6	0,94520	0,94630	0,94738	0,94845	0,94950	0,95053	0,95154	0,95254	0,95353	0,95449
1,7	0,95543	0,95637	0,95728	0,95818	0,95907	0,95994	0,96080	0,96164	0,96246	0,96327
1,8	0,96407	0,96485	0,96562	0,96638	0,96712	0,96784	0,96856	0,96926	0,96995	0,97062
1,9	0,97128	0,97193	0,97257	0,97320	0,97381	0,97444	0,97500	0,97558	0,97615	0,97670
2,0	0,97725	0,97778	0,97831	0,97822	0,97932	0,97982	0,98030	0,98077	0,98124	0,98169
2,1	0,98214	0,98257	0,98300	0,98341	0,98382	0,98422	0,98461	0,98500	0,98537	0,98574
2,2	0,98610	0,98645	0,98679	0,98713	0,98745	0,98778	0,98809	0,98840	0,98870	0,98899
2,3	0,98928	0,98956	0,98983	$0{,}9^20097$	$0{,}9^20358$	$0{,}9^20613$	$0{,}9^20863$	$0{,}9^21106$	$0{,}9^21344$	$0{,}9^21576$
2,4	$0{,}9^21802$	$0{,}9^22024$	$0{,}9^22240$	$0{,}9^22451$	$0{,}9^22656$	$0{,}9^22857$	$0{,}9^23053$	$0{,}9^23244$	$0{,}9^23431$	$0{,}9^23613$
2,5	$0{,}9^23790$	$0{,}9^23963$	$0{,}9^24132$	$0{,}9^24297$	$0{,}9^24457$	$0{,}9^24614$	$0{,}9^24766$	$0{,}9^24915$	$0{,}9^25060$	$0{,}9^25201$
2,6	$0{,}9^25339$	$0{,}9^25473$	$0{,}9^25604$	$0{,}9^25731$	$0{,}9^25855$	$0{,}9^25975$	$0{,}9^26093$	$0{,}9^26207$	$0{,}9^26319$	$0{,}9^26427$
2,7	$0{,}9^26533$	$0{,}9^26636$	$0{,}9^26736$	$0{,}9^26833$	$0{,}9^26928$	$0{,}9^27020$	$0{,}9^27110$	$0{,}9^27197$	$0{,}9^27282$	$0{,}9^27365$

Продолжение приложения 1

$U_{кр}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,8	$0,9^{2}7445$	$0,9^{2}7523$	$0,9^{2}7599$	$0,9^{2}7673$	$0,9^{2}7744$	$0,9^{2}7814$	$0,9^{2}7882$	$0,9^{2}7948$	$0,9^{2}8012$	$0,9^{2}8074$
2,9	$0,9^{2}8134$	$0,9^{2}8193$	$0,9^{2}8250$	$0,9^{2}8350$	$0,9^{2}8359$	$0,9^{2}8411$	$0,9^{2}8462$	$0,9^{2}8511$	$0,9^{2}8559$	$0,9^{2}8605$
3,0	$0,9^{2}8650$	$0,9^{2}8694$	$0,9^{2}8736$	$0,9^{2}8777$	$0,9^{2}8817$	$0,9^{2}8856$	$0,9^{2}8893$	$0,9^{2}8930$	$0,9^{2}8965$	$0,9^{2}8999$
3,1	$0,9^{3}0324$	$0,9^{3}0646$	$0,9^{3}0957$	$0,9^{3}1260$	$0,9^{3}1553$	$0,9^{3}1836$	$0,9^{3}2112$	$0,9^{3}2378$	$0,9^{2}2636$	$0,9^{2}2886$
3,2	$0,9^{3}3129$	$0,9^{3}3363$	$0,9^{3}3590$	$0,9^{3}3810$	$0,9^{3}4024$	$0,9^{3}4230$	$0,9^{3}4429$	$0,9^{3}4623$	$0,9^{3}4810$	$0,9^{3}4991$
3,3	$0,9^{3}5166$	$0,9^{3}5335$	$0,9^{3}5499$	$0,9^{3}5658$	$0,9^{3}5811$	$0,9^{3}5959$	$0,9^{3}6103$	$0,9^{3}6242$	$0,9^{3}6376$	$0,9^{3}6505$
3,4	$0,9^{3}6631$	$0,9^{3}6752$	$0,9^{3}6869$	$0,9^{3}6982$	$0,9^{3}7091$	$0,9^{3}7197$	$0,9^{3}7299$	$0,9^{3}7398$	$0,9^{3}7493$	$0,9^{3}7585$
3,5	$0,9^{3}7674$	$0,9^{3}7759$	$0,9^{3}7842$	$0,9^{3}7922$	$0,9^{3}7999$	$0,9^{3}8074$	$0,9^{3}8147$	$0,9^{3}8215$	$0,9^{3}8282$	$0,9^{3}8347$
3,6	$0,9^{3}8409$	$0,9^{3}8469$	$0,9^{3}8527$	$0,9^{3}8583$	$0,9^{3}8637$	$0,9^{3}8689$	$0,9^{3}8739$	$0,9^{3}8787$	$0,9^{3}8834$	$0,9^{3}8879$
3,7	$0,9^{3}8922$	$0,9^{3}8964$	$0,9^{4}0039$	$0,9^{4}0426$	$0,9^{4}0799$	$0,9^{4}1158$	$0,9^{4}1504$	$0,9^{4}1838$	$0,9^{4}2159$	$0,9^{4}2468$
3,8	$0,9^{4}2765$	$0,9^{4}3052$	$0,9^{4}3327$	$0,9^{4}3593$	$0,9^{4}3848$	$0,9^{4}4094$	$0,9^{4}4331$	$0,9^{4}4558$	$0,9^{4}4777$	$0,9^{4}4988$
3,9	$0,9^{4}5190$	$0,9^{4}5385$	$0,9^{4}5573$	$0,9^{4}5753$	$0,9^{4}5926$	$0,9^{4}6092$	$0,9^{4}6253$	$0,9^{4}6406$	$0,9^{4}6554$	$0,9^{4}6696$
4,0	$0,9^{4}6833$	$0,9^{4}6954$	$0,9^{4}7090$	$0,9^{4}7211$	$0,9^{4}7327$	$0,9^{4}7439$	$0,9^{4}7546$	$0,9^{4}7649$	$0,9^{4}7748$	$0,9^{4}7843$
4,1	$0,9^{4}7934$	$0,9^{4}8022$	$0,9^{4}8106$	$0,9^{4}8186$	$0,9^{4}8263$	$0,9^{4}8338$	$0,9^{4}8409$	$0,9^{4}8477$	$0,9^{4}8542$	$0,9^{4}8605$
4,2	$0,9^{4}8665$	$0,9^{4}8723$	$0,9^{4}8778$	$0,9^{4}8832$	$0,9^{4}8882$	$0,9^{4}8931$	$0,9^{4}8978$	$0,9^{5}0226$	$0,9^{5}0655$	$0,9^{5}1066$
4,3	$0,9^{5}1460$	$0,9^{5}1837$	$0,9^{5}2199$	$0,9^{5}2545$	$0,9^{5}2876$	$0,9^{5}3193$	$0,9^{5}3497$	$0,9^{5}3788$	$0,9^{5}4066$	$0,9^{5}4332$
4,4	$0,9^{5}4587$	$0,9^{5}4831$	$0,9^{5}5065$	$0,9^{5}5288$	$0,9^{5}5502$	$0,9^{5}5706$	$0,9^{5}5902$	$0,9^{5}6089$	$0,9^{5}6268$	$0,9^{5}6439$
4,5	$0,9^{5}6602$	$0,9^{5}6759$	$0,9^{5}6908$	$0,9^{5}7051$	$0,9^{5}7187$	$0,9^{5}7318$	$0,9^{5}7442$	$0,9^{5}7561$	$0,9^{5}7675$	$0,9^{5}7784$
4,6	$0,9^{5}7888$	$0,9^{5}7987$	$0,9^{5}8081$	$0,9^{5}8172$	$0,9^{5}8258$	$0,9^{5}8340$	$0,9^{5}8419$	$0,9^{5}8494$	$0,9^{5}8566$	$0,9^{5}8634$
4,7	$0,9^{5}8699$	$0,9^{5}8761$	$0,9^{5}8821$	$0,9^{5}8877$	$0,9^{5}8931$	$0,9^{5}8983$	$0,9^{6}0320$	$0,9^{6}0789$	$0,9^{6}1235$	$0,9^{6}1661$
4,8	$0,9^{6}2067$	$0,9^{6}2453$	$0,9^{6}2822$	$0,9^{6}3173$	$0,9^{6}3508$	$0,9^{6}3827$	$0,9^{6}4131$	$0,9^{6}4420$	$0,9^{6}4696$	$0,9^{6}4958$
4,9	$0,9^{6}5208$	$0,9^{6}5446$	$0,9^{6}5673$	$0,9^{6}5889$	$0,9^{6}6094$	$0,9^{6}6289$	$0,9^{6}6475$	$0,9^{6}6652$	$0,9^{6}6821$	$0,9^{6}6981$

Примечание. Показатель степени, стоящий при нуле (для $U_{кр}<0$) или при 9 (для $U_{кр}>0$), показывает, сколько раз в данном числе следует повторнть 0 нли 9. Например: $U_{кр}=-3,94$, $\Phi(U_{кр})=0,0^{4}4079=0.00004079$; $U_{кр}=4,27$. $\Phi(U_{кр})=0,9^{5}0226=0.999990226$.

Приложение 2 КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ t-КРИТЕРИЯ (ДВУСТОРОННИЙ КРИТЕРИЙ)

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,10	0,05	0,02	0,01
1	6,314	12,706	31,820	63,657
2	2,920	4,303	6,965	9,925
3	2,353	3,182	4,541	5,841
4	2,132	2,776	3,747	4,604
5	2,015	2,571	3,365	4,032
6	1,943	2,447	3,143	3,707
7	1,895	2,365	2,998	3,500
8	1,860	2,306	2,896	3,355
9	1,833	2,262	2,821	3,250
10	1,812	2,228	2,764	3,169
11	1,796	2,201	2,718	3,106
12	1,782	2,179	2,681	3,054
13	1,771	2,160	2,650	3,012
14	1,761	2,145	2,624	2,977
15	1,753	2,131	2,602	2,947
16	1,746	2,120	2,584	2,921
17	1,740	2,110	2,567	2,898
18	1,734	2,101	2,552	2,878
19	1,729	2,093	2,540	2,861
20	1,725	2,086	2,528	2,845
21	1,721	2,080	2,518	2,831
22	1,717	2,074	2,508	2,819
23	1,714	2,069	2,500	2,807
24	1,711	2,064	2,492	2,797

Приложение 3 КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ F-КРИТЕРИЯ (ОДНОСТОРОННИЙ КРИТЕРИЙ)

f_2	$F_{кр}$ при $\alpha=0{,}1$ и f_1, равном								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86
2	8,53	9,00	9,16	9,21	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,29	5,27	5,25	5,24
4	4,55	4,33	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,96	3,94
5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,41	3,37	3,34	3,32
6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,06	3,02	2,98	2,96
7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	3,83	2,79	2,75	2,73
8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56
9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44
10	3,29	2,93	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35
11	3,23	2,86	2,66	3,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27
12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,25	2,21
13	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16
14	3,10	2,73	2,52	2,40	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12
15	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09

Продолжение приложения 3

f_2	$F_{кр}$ при $\alpha=0{,}1$ и f_1, равном								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	3,05	2,67	2,46	2,33	2,24	2,18	2,13	2,09	2,06
17	3,03	2,65	2,44	2,31	2,22	2,15	2,10	2,06	2,03
18	3,01	2,62	2,42	2,29	2,20	2,13	2,08	2,04	2,01
19	2,99	2,61	2,40	2,27	2,18	2,11	2,06	2,02	1,98
20	2,98	2,59	2,38	2,50	2,16	2,09	2,04	2,00	1,97
21	2,96	2,58	2,37	2,23	2,14	2,08	2,02	1,98	1,95
22	2,95	2,56	2,35	2,22	2,13	2,06	2,01	1,97	1,93
23	2,94	2,55	2,34	2,21	2,12	2,05	2,00	1,95	1,92
24	2,93	2,54	2,33	2,20	2,10	2,04	1,99	1,94	1,91
25	2,92	2,53	2,32	2,18	2,09	2,02	1,97	1,93	1,90
26	2,91	2,52	2,31	2,18	2,08	2,01	1,96	1,92	1,88
27	2,90	2,51	2,30	2,17	2,07	2,01	1,95	1,91	1,87
28	2,89	2,50	2,29	2,16	2,07	2,00	1,94	1,90	1,87
29	2,89	2,50	2,28	2,15	2,06	1,99	1,94	1,89	1,86
30	2,88	2,49	2,28	2,14	2,05	1,98	1,93	1,88	1,85
40	2,84	2,44	2,23	2,09	2,00	1,93	1,87	1,83	1,79
60	2,79	2,39	2,18	2,04	1,95	1,88	1,82	1,78	1,74
120	2,75	2,35	2,13	1,99	1,90	1,82	1,77	1,72	1,68
∞	2,71	2,30	2,08	1,95	1,85	1,77	1,72	1,67	1,63

Продолжение приложения 3

f_2	$F_{кр}$ при $\alpha=0{,}1$ и f_1, равном									
	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	60,20	60,71	61,22	61,74	62,00	62,27	62,53	62,79	63,05	63,33
2	9,39	9,41	9,43	9,44	9,45	9,46	9,47	9,48	9,48	9,49
3	5,23	5,22	5,20	5,19	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14	5,13
4	3,92	3,90	3,87	3,84	3,83	3,82	3,80	3,79	3,78	3,76
5	3,30	3,27	3,24	3,21	3,19	3,17	3,16	3,14	3,12	3,11
6	2,94	2,91	2,87	2,84	2,82	2,80	2,78	2,76	2,74	2,72
7	2,70	2,67	2,63	2,60	2,58	2,56	2,54	2,51	2,49	2,47
8	2,54	2,50	2,46	2,43	2,40	2,38	2,36	2,34	2,32	2,29
9	2,42	2,38	2,34	2,30	2,28	2,26	2,23	2,21	2,18	2,16
10	2,32	2,28	2,24	2,20	2,18	2,16	2,13	2,11	2,08	2,06
11	2,49	2,21	2,17	2,12	2,10	2,08	2,06	2,03	2,00	1,97
12	2,19	2,15	2,11	2,06	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,90
13	2,14	2,10	2,05	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88	1,85
14	2,10	2,05	2,01	1,96	1,94	1,91	1,89	1,86	1,83	1,80
15	2,06	2,02	1,97	1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,79	1,76
16	2,03	1,99	1,94	1,89	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72
17	2,00	1,96	1,91	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69
18	1,98	1,93	1,89	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69	1,66
19	1,96	1,91	1,87	1,81	1,79	1,76	1,73	1,70	1,67	1,63
20	1,94	1,89	1,85	1,79	1,77	1,74	1,71	1,68	1,64	1,61
21	1,92	1,88	1,83	1,78	1,75	1,72	1,69	1,66	1,62	1,59
22	1,90	1,86	1,81	1,76	1,73	1,70	1,67	1,64	1,60	1,57
23	1,89	1,85	1,80	1,74	1,72	1,69	1,66	1,62	1,59	1,55
24	1,88	1,83	1,78	1,73	1,70	1,67	1,64	1,61	1,57	1,53
25	1,87	1,82	1,77	1,72	1,69	1,66	1,63	1,59	1,56	1,52

Продолжение приложения 3

f_2	$F_{кр}$ при $\alpha=0{,}05$ и f_1, равном									
	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
26	1,86	1,81	1,76	1,71	1,68	1,65	1,62	1,58	1,54	1,50
27	1,85	1,80	1,75	1,70	1,67	1,64	1,60	1,57	1,53	1,49
28	1,84	1,79	1,74	1,69	1,66	1,63	1,59	1,56	1,52	1,48
29	1,83	1,78	1,73	1,68	1,65	1,62	1,58	1,55	1,51	1,47
30	1,82	1,77	1,72	1,67	1,64	1,61	1,57	1,54	1,50	1,46
40	1,76	1,72	1,66	1,61	1,57	1,54	1,51	1,47	1,43	1,38
60	1,71	1,66	1,60	1,54	1,51	1,48	1,44	1,40	1,35	1,26
120	1,65	1,60	1,55	1,48	1,45	1,41	1,37	1,32	1,27	1,19
∞	1,60	1,55	1,49	1,42	1,38	1,34	1,30	1,24	1,17	1,00

Продолжение приложения 3

f_2	$F_к$ при $\alpha=0{,}05$ и f_1, равном								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	239,99	236,77	238,88	240,54
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,39
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18
10	4,97	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95	2,90
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54
17	4,45	3,59	3,20	2,97	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49
18	4,41	3,56	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39
21	4,33	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,38	2,32
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,26
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21
40	4,09	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04

Продолжение приложения 3

f_2	$F_{кр}$ при $\alpha=0{,}05$ и f_1, равном								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96
∞	3,84	3,00	2,61	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88

Продолжение приложения 3

f_2	$F_{кр}$ при $\alpha=0{,}05$ и f_1, равном									
	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	241,88	243,91	245,95	248,01	249,06	250,08	251,14	252,20	253,25	254,32
2	19,40	19,41	19,43	19,46	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	8,79	8,75	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,71	3,67
7	3,64	3,58	3,51	3,45	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,05	3,01	2,97	2,93
9	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	2,49	2,43	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,97	1,92	1,87	1,81
22	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	2,28	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,87	1,81	1,76
24	2,26	2,18	2,11	2,03	1,98	1,93	1,89	1,84	1,79	1,73
25	2,24	2,17	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	2,19	2,12	2,04	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	2,18	2,11	2,03	1,95	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	2,17	2,09	2,02	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	2,08	2,00	1,93	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Приложение 4 **КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ *G*-КРИТЕРИЯ**

k	$G_{кр}$ при f, равном													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
	Уровень значимости 0,05													
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341	0,6602	0,5813	0,5000
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6026	0,5466	0,4748	0,4031	0,3333
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884	0,4366	0,3720	0,3093	0,2500
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066	0,2513	0,2000
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568	0,3135	0,2612	0,2119	0,1667
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154	0,2756	0,2278	0,1833	0,1429
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,1616	0,1250
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568	0,2226	0,1820	0,1446	0,1111
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353	0,2032	0,1655	0,1308	0,1000
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403	0,1100	0,0833
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736	0,1671	0,1429	0,1144	0,0889	0,0667
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303	0,1108	0,0879	0,0675	0,0500
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1286	0,1216	0,1160	0,1113	0,0942	0,0743	0,0567	0,0417
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002	0,0958	0,0921	0,0771	0,0604	0,0457	0,0333
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,0780	0,0745	0,0713	0,0595	0,0462	0,0347	0,0250

Продолжение приложения 4

k	$G_{кр}$ при f, равном													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
Уровень значимости 0,05														
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316	0,0234	0,0167
120	0,0998	0,0632	0,0495	0,0419	0,0371	0,0337	0,0312	0,0292	0,0279	0,0266	0,0218	0,0165	0,0120	0,0083
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Уровень значимости 0,01														
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172	0,8998	0,8823	0,8674	0,8539	0,7949	0,7067	0,6062	0,5000
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606	0,7335	0,7107	0,6912	0,6743	0,6059	0,5153	0,4230	0,3333
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,6761	0,6410	0,6129	0,5897	0,5702	0,5536	0,4884	0,4057	0,3251	0,2500
5	0,9279	0,7885	0,6957	0,6329	0,5875	0,5531	0,5259	0,5037	0,4854	0,4697	0,4094	0,3351	0,2644	0,2000
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866	0,4608	0,4401	0,4229	0,4084	0,3529	0,2858	0,2229	0,1667
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347	0,4105	0,3911	0,3751	0,3616	0,3105	0,2494	0,1929	0,1429
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932	0,3704	0,3522	0,3373	0,3248	0,2779	0,2214	0,1700	0,1250
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592	0,3378	0,3207	0,3067	0,2950	0,2514	0,1992	0,1521	0,1111
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308	0,3106	0,2945	0,2813	0,2704	0,2297	0,1811	0,1376	0,1000
12	0,6528	0,4751	0,3919	0,3428	0,3099	0,2861	0,2680	0,2535	0,2419	0,2320	0,1961	0,1535	0,1157	0,0833
15	0,5747	0,4069	0,3317	0,2882	0,2593	0,2386	0,2228	0,2104	0,2002	0,1918	0,1612	0,1251	0,0934	0,0667
20	0,4799	0,3297	0,2654	0,2288	0,2048	0,1877	0,1748	0,1646	0,1567	0,1501	0,1248	0,0960	0,0709	0,0500
24	0,4247	0,2871	0,2295	0,1970	0,1759	0,1608	0,1495	0,1406	0,1338	0,1283	0,1060	0,0810	0,0595	0,0417
30	0,3632	0,2412	0,1913	0,1635	0,1454	0,1327	0,1232	0,1157	0,1100	0,1054	0,0867	0,0658	0,0480	0,0333
40	0,2940	0,1915	0,1508	0,1281	0,1135	0,1033	0,0957	0,0898	0,0853	0,0816	0,0668	0,0503	0,0363	0,0250
60	0,2151	0,1371	0,1069	0,0902	0,0796	0,0722	0,0668	0,0625	0,0594	0,0567	0,0461	0,0344	0,0245	0,0167
120	0,1225	0,0759	0,0585	0,0489	0,0429	0,0387	0,0357	0,0334	0,0316	0,0302	0,0242	0,0178	0,0125	0,0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Приложение 5 КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ χ^2-КРИТЕРИЯ (ОДНОСТОРОННИЙ КРИТЕРИЙ) $P(\chi^2 > \chi^2_{кр})$

Число степеней свободы l	X^2 при вероятности P, равной					
	0,01	0,025	0,05	0,95	0,975	0,99
1	6,63	5,02	3,84	0,00393	0,000982	0,000157
2	9,21	7,38	5,99	0,103	0,0506	0,0201
3	11,3	9,35	7,81	0,352	0,216	0,115
4	13,3	11,1	9,49	0,711	0,484	0,297
5	15,1	12,8	11,1	1,15	0,831	0,554
6	16,8	14,4	12,6	1,64	1,24	0,872
7	18,5	16,0	14,1	2,17	1,69	1,24
8	20,1	17,5	15,5	2,73	2,18	1,65
9	21,7	19,0	16,9	3,33	2,70	2,09
10	23,2	20,5	18,3	3,94	3,25	2,56
11	24,7	21,9	19,7	4,57	3,82	3,05
12	26,2	23,3	21,0	5,23	4,40	3,57
13	27,7	24,7	22,4	5,89	5,01	4,11
14	29,1	26,1	23,7	6,57	5,63	4,66
15	30,6	27,5	25,0	7,26	6,26	5,23
16	32,0	28,8	26,3	7,96	6,91	5,81
17	33,4	30,2	27,6	8,67	7,56	6,41
18	34,8	31,5	28,9	9,39	8,23	7,01
19	36,2	32,9	30,1	10,1	8,91	7,63
20	37,6	34,2	31,4	10,9	9,59	8,26
21	38,9	35,5	32,7	11,6	10,3	8,90
22	40,3	36,8	33,9	12,3	11,0	9,54
23	41,6	38,1	35,2	13,1	11,7	10,2
24	43,0	39,4	36,4	13,8	12,4	10,9
25	44,3	40,6	37,7	14,6	13,1	11,5
26	45,6	41,9	38,9	15,4	13,8	12,2
27	47,0	43,2	40,1	16,2	14,6	12,9
28	48,3	44,5	41,3	16,9	15,3	13,6
29	49,6	45,7	42,6	17,7	16,0	14,3
30	50,9	47,0	43,8	18,5	16,8	15,0
31	52,2	48,2	45,0	19,3	17,5	15,7
32	53,5	49,5	46,2	20,1	18,3	16,4
33	54,8	50,7	47,4	20,9	19,0	17,1
34	56,1	52,0	48,6	21,7	19,8	17,8
35	57,3	53,2	49,8	22,5	20,6	18,5
36	58,6	54,4	51,0	23,3	21,3	19,2
37	59,9	55,7	52,2	24,1	22,1	20,0
38	61,2	56,9	53,4	24,9	22,9	20,7
39	62,4	58,1	54,6	25,7	23,7	21,4
40	63,7	59,3	55,8	26,5	24,4	22,2
41	65,0	60,6	56,9	27,3	25,2	22,9
42	66,2	61,8	58,1	28,1	26,0	23,7
43	67,5	63,0	59,3	29,0	26,8	24,4
44	68,7	64,2	60,5	29,8	27,6	25,1
45	70,0	65,3	61,7	30,6	28,4	25,9
46	71,2	66,6	62,8	31,4	29,2	26,7
47	72,4	67,8	64,0	32,3	30,0	27,4
48	73,7	69,0	65,2	33,1	30,8	28,2
49	74,9	70,2	66,3	33,9	31,6	28,9

Продолжение

Число степеней свободы f	χ^2 при вероятности P, равной					
	0,01	0,025	0,05	0,95	0,975	0,99
50	76,2	71,4	67,5	34,8	32,4	29,7
51	77,4	72,6	68,7	35,6	33,2	30,5
52	78,6	73,8	69,8	36,4	34,0	31,2
53	79,8	75,0	71,0	37,3	34,8	32,0
54	81,1	76,2	72,2	38,1	35,6	32,8
55	82,3	77,5	73,3	39,0	36,4	33,6
56	83,5	78,6	74,5	39,8	37,2	34,3
57	84,7	79,8	75,6	40,6	38,0	35,1
58	86,0	80,9	76,8	41,5	38,8	35,9
59	87,2	82,1	77,9	42,3	39,7	36,7
60	88,4	83,3	79,1	43,2	40,5	37,5
61	89,6	84,5	80,2	44,0	41,3	38,3
62	90,8	85,7	81,4	44,9	42,1	39,1
63	92,0	86,8	82,5	45,7	43,0	39,9
64	93,2	88,0	83,7	46,6	43,8	40,6
65	94,4	89,2	84,8	47,4	44,6	41,4
66	95,6	90,3	86,0	48,3	45,4	42,2
67	96,8	91,5	87,1	49,2	46,3	43,0
68	98,0	92,7	88,3	50,0	47,1	43,8
69	99,2	93,9	89,4	50,9	47,9	44,6
70	100,4	95,0	90,5	51,7	48,8	45,4
71	101,6	96,2	91,7	52,6	49,6	46,2
72	102,8	97,4	92,8	53,5	50,4	47,1
73	104,0	98,5	93,9	54,3	51,3	47,9
74	105,2	99,7	95,1	55,2	52,1	48,7
75	106,4	100,8	96,2	56,1	52,9	49,5
76	107,6	102,0	97,4	56,9	53,8	50,3
77	108,8	103,2	98,5	57,8	54,6	51,1
78	110,0	104,3	99,6	58,7	55,5	51,9
79	111,1	105,5	100,7	59,5	56,3	52,7
80	112,3	106,6	101,9	60,4	57,2	53,5
81	113,5	107,8	103,0	61,3	58,0	54,4
82	114,7	108,9	104,1	62,1	58,8	55,2
83	115,9	110,1	105,3	63,0	59,7	56,0
84	117,1	111,2	106,4	63,9	60,5	56,8
85	118,2	112,4	107,5	64,7	61,4	57,6
86	119,4	113,5	108,6	65,6	62,2	58,5
87	120,6	114,7	109,8	66,5	63,1	59,3
88	121,8	115,8	110,9	67,4	63,9	60,1
89	122,9	117,0	112,0	68,2	64,8	60,9
90	124,1	118,1	113,1	69,1	65,6	61,8
91	125,3	119,3	114,3	70,0	66,5	62,6
92	126,5	120,4	115,4	70,9	67,4	63,4
93	127,6	121,6	116,5	71,8	68,2	64,2
94	128,8	122,7	117,6	72,6	69,1	65,1
95	130,0	123,9	118,8	73,5	69,9	65,9
96	131,1	125,0	119,9	74,4	70,8	66,7
97	132,3	126,1	121,0	75,3	71,6	67,6
98	133,5	127,3	122,1	76,2	72,5	68,4
99	134,6	128,4	123,2	77,0	73,4	69,2
100	135,8	129,6	124,3	77,9	74,2	70,1

Приложение 6 КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ r (ДВУСТОРОННИЙ КРИТЕРИЙ)

Число степеней свободы, i	r при уровне значимости α, равном			
	0,10	0,05	0,02	0,01
1	0,988	0,997	0,999	1,000
2	0,900	0,950	0,980	0,990
3	0,805	0,878	0,934	0,959
4	0,729	0,811	0,882	0,917
5	0,669	0,754	0,833	0,874
6	0,621	0,707	0,789	0,834
7	0,582	0,666	0,750	0,798
8	0,549	0,632	0,716	0,765
9	0,521	0,602	0,685	0,735
10	0,497	0,576	0,658	0,708
11	0,476	0,553	0,634	0,684
12	0,457	0,532	0,612	0,661
13	0,441	0,514	0,592	0,641
14	0,426	0,497	0,574	0,623
15	0,412	0,482	0,558	0,606
16	0,400	0,468	0,543	0,590
17	0,389	0,456	0,528	0,575
18	0,378	0,444	0,516	0,561
19	0,369	0,433	0,503	0,549
20	0,360	0,423	0,492	0,537
25	0,323	0,381	0,445	0,487
30	0,296	0,349	0,409	0,449
35	0,275	0,325	0,381	0,418
40	0,257	0,304	0,358	0,393
45	0,243	0,287	0,338	0,372
50	0,231	0,273	0,322	0,354
60	0,211	0,250	0,295	0,325
70	0,195	0,232	0,274	0,302
80	0,183	0,217	0,256	0,283
90	0,173	0,205	0,242	0,267
100	0,164	0,195	0,230	0,254

ПАРАМЕТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМАХОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЪЕМА ВЫБОРКИ (q — ПРОЦЕНТНЫЕ ПРЕДЕЛЫ ДЛЯ ОТНОШЕНИЯ ВЫБОРОЧНОГО РАЗМАХА R_n К ПАРАМЕТРУ σ ИСХОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ; МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЖИДАНИЕ $M\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)$ И СРЕДНЕЕ КВАДРАТИЧЕСКОЕ ОТКЛОНЕНИЕ $\sigma\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)$ ЭТОГО ЖЕ ОТНОШЕНИЯ В ДОЛЯХ ПАРАМЕТРА σ ИСХОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ)

N (n)	$M\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)$ αn	$\sigma\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)$ βn	$\frac{\sigma\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)}{M\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)}$	Пределы V (P, N) для вероятности, %										
				0,05	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
2	1,128	0,853	0,756	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,09	0,18	0,36	0,55	0,74	0,95
3	1,693	0,888	0,525	0,04	0,06	0,13	0,19	0,30	0,43	0,62	0,90	1,14	1,36	1,59
4	2,059	0,880	0,427	0,16	0,20	0,34	0,43	0,59	0,76	0,98	1,29	1,53	1,76	1,98
5	2,326	0,864	0,371	0,31	0,37	0,55	0,66	0,85	1,03	1,26	1,57	1,82	2,04	2,26
6	2,534	0,848	0,335	0,47	0,54	0,75	0,87	1,06	1,25	1,49	1,80	2,04	2,26	2,47
7	2,704	0,833	0,308	0,61	0,69	0,92	1,15	1,25	1,44	1,68	1,99	2,22	2,44	2,65
8	2,847	0,820	0,288	0,75	0,83	1,08	1,20	1,41	1,60	1,83	2,19	2,38	2,59	2,79
9	2,970	0,808	0,272	0,88	0,96	1,21	1,34	1,55	1,74	1,97	2,28	2,51	2,71	2,92
10	3,078	0,797	0,259	1,00	1,08	1,33	1,47	1,67	1,86	2,09	2,39	2,62	2,83	3,02
11	3,173	0,787	0,248	1,10	1,20	1,45	1,58	1,78	1,97	2,20	2,50	2,72	2,93	3,12
12	3,258	0,778	0,239	1,21	1,30	1,55	1,68	1,88	2,07	2,30	2,59	2,82	3,01	3,21
13	3,336	0,770	0,231	1,30	1,39	1,64	1,77	1,97	2,16	2,39	2,68	2,90	3,09	3,29
14	3,407	0,762	0,224	1,38	1,48	1,72	1,86	2,06	2,24	2,47	2,75	2,97	3,17	3,36
15	3,472	0,755	0,217	1,46	1,56	1,80	1,93	2,14	2,32	2,54	2,83	3,04	3,23	3,42
16	3,532	0,749	0,212	1,53	1,63	1,88	2,01	2,21	2,39	2,61	2,89	3,11	3,30	3,48
17	3,588	0,743	0,207	1,60	1,69	1,94	2,07	2,27	2,45	2,67	2,95	3,17	3,35	3,54
18	3,640	0,738	0,203	1,66	1,75	2,01	2,14	2,34	2,51	2,73	3,01	3,22	3,41	3,59
19	3,689	0,733	0,199	1,72	1,82	2,07	2,20	2,39	2,57	2,79	3,06	3,27	3,46	3,64
20	3,735	0,729	0,195	1,78	1,88	2,12	2,25	2,45	2,63	2,84	3,11	3,32	3,51	3,69

Продолжение приложения 7

N (n)	$M\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)$ α_n	$\sigma\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)$ β_n	$\frac{\sigma\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)}{M\left(\frac{R_n}{\sigma}\right)}$	Пределы $V(P, N)$ для вероятности, %									
				60,0	70,0	80,0	90,0	95,0	97,5	99,0	99,5	99,9	99,95
2	1,128	0,853	0,756	1,20	1,47	1,81	2,33	2,77	3,17	3,64	3,97	4,65	4,92
3	1,693	0,888	0,525	1,83	2,09	2,42	2,90	3,31	3,68	4,12	4,42	5,06	5,31
4	2,059	0,880	0,427	2,21	2,47	2,78	3,24	3,63	3,98	4,40	4,69	5,31	5,56
5	2,326	0,864	0,371	2,48	2,73	3,04	3,48	3,86	4,20	4,60	4,89	5,48	5,72
6	2,534	0,848	0,335	2,69	2,94	3,23	3,66	4,03	4,36	4,76	5,03	5,62	5,86
7	2,704	0,833	0,308	2,86	3,10	3,39	3,81	4,17	4,49	4,88	5,15	5,73	5,96
8	2,847	0,820	0,288	3,00	3,24	3,52	3,93	4,29	4,61	4,99	5,26	5,82	6,04
9	2,970	0,808	0,272	3,12	3,35	3,63	4,04	4,39	4,70	5,08	5,34	5,90	6,12
10	3,078	0,797	0,259	3,23	3,46	3,73	4,13	4,47	4,79	5,16	5,42	5,97	6,19
11	3,173	0,787	0,248	3,32	3,55	3,82	4,21	4,55	4,86	5,23	5,49	6,04	6,25
12	3,258	0,778	0,239	3,41	3,63	3,90	4,29	4,62	4,92	5,29	5,54	6,09	6,31
13	3,336	0,770	0,231	3,48	3,70	3,97	4,35	4,69	4,99	5,35	5,60	6,14	6,36
14	3,407	0,762	0,224	3,55	3,77	4,03	4,41	4,74	5,04	5,40	5,65	6,19	6,40
15	3,472	0,755	0,217	3,62	3,83	4,09	4,47	4,80	5,09	5,45	5,70	6,23	6,45
16	3,532	0,749	0,212	3,67	3,89	4,14	4,52	4,85	5,14	5,49	5,74	6,28	6,49
17	3,588	0,743	0,207	3,73	3,94	4,19	4,57	4,89	5,18	5,54	5,79	6,32	6,52
18	3,640	0,738	0,203	3,78	3,99	4,24	4,61	4,93	5,22	5,57	5,82	6,35	6,56
19	3,689	0,733	0,199	3,83	4,03	4,29	4,65	4,97	5,26	5,61	5,86	6,38	6,59
20	3,735	0,729	0,195	3,87	4,08	4,33	4,69	5,01	5,30	5,65	5,89	6,41	6,62

Приложение **МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИОННОГО АНАЛИЗА ГСО 8 СОСТАВА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
		Углерод		
ИК-спектроскопия	КП—74—85	Стали и сплавы на никелевой основе	0,002—2,00	—
Кулонометрический	СО—11—82	Стали углеродистые и низколегированные	0,002—2,0	—
	КП—28—85	Стали легированные	0,01—2,0	—
		Сплавы на никелевой основе	0,002—0,20	—
	СО—12—82	Чугуны	1,5—5,0	—
		Кремний		
Гравиметрический хлорнокислотный	КП—29—85	Стали и сплавы на никелевой основе	0,07—2,0	В присутствии W и Nb. Разложение кислотное.

Гравиметрический сернокислотный	СО—74—82	Стали и чугуны	0,1—0,5	Без W и Nb; Cr до 5%. Разложение кислотное
		Сплавы на никелевой осиове	0,1—2,0	
Фотометрический в виде кремнемолибдеиового комплекса, восстановленне аскорбнновой кислотой	КП—87—85	Стали	0,005—0,50	Без W и Nb. Разложенне кислотиое.
Экстракционно-фотометрический в виде кремнемолибденового комплекса, восстановленне ионами Fe (II) и аскорбиновой кислотой	КП—90—85	Стали	0,005—0,020	Без W и Nb. Разложеиие кислотное.
		Марганец		
Титриметрический персульфат-нсеребряиый	СО—48—82	Стали и чугуны	0,2—3,0	Без Cr, W и Co. Разложение кислотное; для чугунов графит отфильтровывают
	СО—50—82	Стали	0,15—5,0	Без Co, в прнсутствии Cr и W. Разложение кислотное
Фотометрический перйодатиый	СО—47—82	Стали	0,1—0,4	В присутствни Cr, W, Co. Разложение кислотное. Cr, Ni, Fe и W отделяют ZnO с учетом влияння Co.

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
	СО—57—82	Стали	0,1—15,0	Без Со, в присутствии Cr и W. Разложение кислотное.
	КП—4—85	Сплавы на никелевой основе	0,05—2,0	Разложение кислотное. Учет влияния W и Co.
	КП—56—85	Стали и чугуны	0,01—2,5	Без W и Cr. Разложение кислотное, для чугунов — доплавление.
	КП—88—85	Сплавы на никелевой осиове	0,006—0,10	Разложение кислотное. Отделение сопутствующих компоиентов.
		Сера		
Кулоиометрический	СО—54—82	Чугуны, стали углеродистые и иизколегированные.	0,001—0,30	—
	КП—12—85	Сплавы на никелевой основе	0,001—0,02	—
	КП—50—85	Стали легированные	0,002—0,30	—

ИК — спектроскопия	СО—110—85	Стали	0,001—0,30	—
	КП—13—85	Сплавы на никелевой основе	0,001—0,02	—
Фотометрический с диметилпарафенилендиамином солянокислым в присутствии хлорного Fe (III)	СО—111—85	Стали	0,001—0,02	Разложение кислотное
	КП—11—85	Сплавы на никелевой основе	0,001—0,02	
		Фосфор		
Титриметрический	СО—64—82	Чугуны	0,08—2,0	Разложение кислотное с доплавлением; учет влияния As.
Фотометрический в виде фосфорно-молибденового комплекса, восстановители: ионы Fe (II) в присутствии Na_2SO_3; тиомочевина в присутствии Cu (II); аскорбиновая кислота в присутствии антимонилтартрата.	СО—79—82	Стали и сплавы на никелевой основе	0,005—0,10	Без W, Nb, Ti и Zr; в присутствии Cr и Ni. Разложение кислотное с доплавлением (Si>1%); учет влияния As. Отделение P с суммой гидроокисей после окисления Cr хлорной кислотой.
	КП—64—85	Стали	0,004—0,5	В присутствии Cr до 3% и Ni до 5%. Разложение кислотное с доплавлением (Si>1%); учет влияния As.

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
Фотометрический в виде фосфорио-молибденового комплекса, восстановитель: аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата	КП—30—85	Стали и сплавы на никелевой осиове	0,002—0,035	В присутствии Cr, W, Nb, Ti и Zr. Разложение кислотное; учет влияния As. Двухкратное отделение P от сопутствующих компоиентов.
	КП—32—85	Стали и сплавы иа инкелевой основе	0,001—0,03	Без Ti, Nb и Zr. Разложение кислотное, учет влияния As; отделиие P на $Be(OH)_2$.
	КП—86—85	Стали	0,005—0,03	Без Nb, в присутствии Cr, W и Ti. Разложеине кислотное; учет влияния As; отделение P на $Be(OH)_2$.
		Сплавы иа ннкелевой осиове		
Экстракционно-фотометрический в виде фосфорно-молибденового комплекса, восстаиовление двухлорнстым оловом	КП—65—85	Стали и сплавы иа ннкелевой основе	0,001—0,030	В присутствии W и Nb$<$0,5% и Ti$<$2,5%. Разложение кислотиое; учет влияния As, Zr, Nb и Ti. При содержании Cr$>$3% его отгоняют.

Хром

Фотометрическнй с дифеннлкарбазндом	СО—31—82	Сплавы на никелевой основе	0,01—1,5	Без W. Разложение кнслотиое. Отделенне сопутствующнх компонентов Na_2CO_3.
	КП—7—85	Чугуны н стали	0,01—0,80	Без W. Разложение кислотное, для чугунов — доплавление. Отделеине сопутствующнх компоиентов Na_2CO_3.
Титрнметрнческнй персульфатно-серебряный с обратным тнтрованием	КП—18—85	Сплавы иа никелевой осиове	1,0—30,0	Разложенне кислотиое с учетом W. Учет влияния V.
	КП—51—85	Стали	0,5—35,0	Разложеиие кислотиое с учетом W н Mn для чугунов — доплавленне. Учет влияння V.
		Чугуны	0,5—3,0	
Потеицнометрический	КП—19—85	Сплавы на никелевой основе	1,0—30,0	Разложенне кнслотное с учетом W. Учет влняния V.

Никель

Фотометрическнй с днметнлглиоксимом, окисленне $(NH_4)_2S_2O_8$	СО—33—82	Стали н чугуны	0,04—3,5	Разложенне кислотиое с учетом W. Учет влияиия Co.
Экстракцнонно-фотометрнческнй с днметнлглиоксимом, окнслеине $(NH_4)_2S_2O_8$	СО—35—82	Стали и чугуны	0,003—0,6	Разложение кнслотное с учетом W. Учет влияиня Cu н Co.

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
Гравиметрический в виде диметилглиоксимата никеля	КП—23—85	Стали и сплавы на никелевой основе	0,5—80	Разложение кислотное. Учет влияния W, Co и Cu.
Титриметрический	КП—33—85	Стали	2,0—35,0	Без Co. Разложение кислотное. Учет влияния W, Nb и Si. Cu > 0,5% — отделение. Отделение Ni диметилглиоксимом.
		Сплавы на никелевой основе	35,0—80,0	
		Вольфрам		
Гравиметрический с желатиной	КП—25—85	Стали и сплавы на никелевой основе	0,5—20,0	Разложение кислотное. Учет примесей в осадке WO_3, добор W в фильтрате.
Фотометрический в виде родаиидиого комплекса, восстановление $TiCl_3$	СО—29—82	Стали и сплавы на никелевой основе	0,08—5,0	В присутствии Mo при соотношении Mo : W = 4 : 1. Разложение кислотное. Учет влияния Mo, V. Отделение сопутствующих компонентов.
Фотометрический в виде родаиидиого комплекса, восстановление $SnCl_2$ и $TiCl_3$.	КП—84—85	Стали	0,30—18,0	Разложение кислотное. Учет влияния Mo, V. На фоне сопутствующих компонентов.
		Сплавы на никелевой основе	1—15	

Экстракцноино-фотометрнческий в виде иоииого ассоцната родаиидиого комплекса с триметнлцетнламмоиием (ТЦА); цетнлпирндиннем (ЦП); тетрафеинлфосфоиием (ТФФ)	КП—71—85	Стали	0,001—0,50	Разложение кислотиое. Отделеиие сопутствующнх компоиентов
Экстрацноиио-фотометрнческий с дитиолом	КП—72—85	Стали	0,002—0,30	Разложеиие кислотиое. Отделеиие Мо.
		Молибден		
Гравиметрнческий оксихниолиновый в прнсутствнн трнлона Б.	СО—44—82	Сплавы иа инкелевой осиове	14,0—30,00	Без W и Ti. Разложеине кислотное
Фотометрнческнй в внде роданидиого комплекса, восстановлеине: тиомочевииой, аскорбииовой кислотой	КП—8—85	Сплавы на ннкелевой основе	1,0—8,0	Без W, в присутствнн Ti. Разложенне кислотное.
	КП—31—85	Сплавы на ннкелевой основе	0,1—16,0	В присутствнн W, Ti и V. Разложенне кислотиое с доплавленнем. Отделенне сопутствующнх компонентов NaOH; учет влняния V.
	КП—91—85	Чугуны	0,14—1,20	Разложенне кислотное с доплавленнем. Отделение сопутствующнх компоиентов; учет влияния V.
	СО—69—82	Стали	0,050—7,0	Разложенне кнслотное с доплавлеиием. Отделеиие сопутствующнх компоиентов NaOH; учет влияния V.

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
Экстракционно-фотометрический с дитиолом	КП—43—85	Стали	0,001—0,30	Разложение кислотное. Учет влияния W, Fe и Си.
		Ванадий		
Амперометрический	КП—6—85	Стали	0,01—5,0	Разложение кислотное с доплавлением (W>3%, чугуны); учет влияния Cr>3%.
		Чугуны	0,01—1,0	
	КП—20—85	Сплавы на инкелевой основе	0,11—3,20	Разложение кислотное с доплавлением (W>3%); учет влияния Cr
	КП—62—85	Стали	0,02—0,30	В присутствии Cr>3%. Разложение кислотное с доплавлением (W>3%). Отделение Cr.
		Сплавы на никелевой осиове	0,02—0,20	
Кулоиометрическнй	КП—60—85	Стали	0,001—0,005	Разложенне кислотное с учетом W; для чугунов — отфильтровывают графнт. Отделение сопутствующих компонентов.
		Чугуны	0,005—0,1	

Фотометрический в виде фосфориованадиевомолибдсиового комплекса с ацетоигидразидом антраниловой кислоты (АГАК), с бензоилгидразоном анисового альдегида (БГАА), с анисоилгидразоном бензойного альдегида (АГБА)	СО—34—82	Стали	0,05—1,0	В присутствии Cr и W до 3%. Разложение кислотное; учет влияния Fe.
	СО—105—84	Стали	0,02—1,30	В присутствии Cr и W до 3%. Разложение кислотное; учет влияния Fe и W.
Экстракционно-фотометрический с *N*-циннамоил-*N*-фенилгидроксиламином (ЦФГА), с *N*-фенилбензгидроксамовой кислотой (БФГА)	СО—36—82	Стали	0,06—0,50	В присутствии Cr и W>3%. Разложение кислотное; учет влияния W и Fe.
		Титан		
Фотометрический с диантипирилметаном	КП—3—85	Стали	0,002—0,10	Разложение кислотное. Отделение от сопутствующих компонентов бензоатом аммония в присутствии Nb≤1% и W≤≤0,5%
	КП—2—85	Стали и сплавы на никелевой основе	0,002—3,5	Разложение кислотное. Отделение купферроном. Учет влияния W и Nb.
	СО—9—82	Чугуны и стали углеродистые и низколегированные	0,01—3,5	Разложение кислотное с учетом W, для чугунов — доплавление. Учет влияния Fe (III) и V (V).

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
Экстракционно-фотометрический в виде комплекса титаи-диантипирилметаи-двухлорнстое олово.	СО—20—82	Стали, чугуны и сплавы на иикелевой осиове	0,010—0,20	Разложеиие кислотное с учетом W, для чугунов — доплавленне. Учет влияиия Fe и Nb.
		Алюминий		
Титриметрическнй	СО—53—82	Стали	0,5—8,0	Разложеиие кислотиое с доплавленнем. Cr > 10% — отгоняют. Отделение сопутствующих компонентов NaOH.
	КП—22—85	Сплавы на ннкелевой основе	0,65—5,0	Разложеиие кислотное с доплавлением. Отделение сопутствующих компонеитов NaF.
Атомно-абсорбцнонный	КП—95—86	Сплавы на никелевой основе	0,10—5,0	Разложение кислотиое с доплавлением.
Фотометрический с хромазуролом С	СО—65—82	Стали углероднстые и легнрованные	0,005—1,8	Разложеиие кислотиое, Cr > 10% — отгоняют; учет влияння V. Отделенне сопутствующнх компоиентов NaOH.

	КП—17—85	Сплавы иа инкелевой осиове	0,07—0,25	Без W, Ti и Nb. Разложеиие с доплавлеинем; осаждеиие Al беизоатом аммоиия.
	КП—59—85	Сплавы иа инкелевой основе	0,07—1,6	В присутствии W, Ti и Nb. Разложеиие кислотное с доплавлеиием. Отделеиие NaOH, после отгоики Cr
		Ниобий		
Фотометрический	СО—71—82	Стали	0,01—2,5 (с циаиформазаном)	Разложеиие кислотное. Отделеиие таиииием.
			0,002—0,01 (с бромпирогалловым красным)	
Фотометрический с циаиформазаном	КП—58—85	Сплавы иа иикелевой осиове	0,30—3,5	В присутствии W, Mo и Ti. Разложеиие кислотное. Отделеине — таиниием.
		Медь		
Фотометрический с 2,2′-бициихоннновой кислотой	СО—1—81	Стали и чугуны	0,05—2,0	Разложеиие кислотиое, для чугуиов — доплавление. Учет влиияия сопутствующих.

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
Фотометрический с диэтилдитиокарбаматом натрия	СО—2—81	Стали, чугуны и сплавы на никелевой основе	0,05—1,0	Разложение кислотное с учетом W. Отделение сопутствующих компонентов.
Фотометрический на основе аммиачного комплекса	СО—4—81	Стали и сплавы на никелевой основе	0,3—10,0	Разложение кислотное. Отделение сопутствующих компонентов.
Экстракционно-фотометрический с диэтилдитиокарбаматом натрия	КП—16—85	Стали, чугуны и сплавы на никелевой основе	0,005—0,30	Разложение кислотное с учетом W, для чугунов — доплавление
		Кобальт		
Амперометрический	КП—26—85	Стали и сплавы на никелевой основе	2,0—40,0	Разложение кислотное с учетом W и Si. Отделение сопутствующих компонентов.
Фотометрический с нитрозо-Р-солью	СО—23—82	Стали, чугуны и сплавы на никелевой основе	0,2—10,0	Разложение кислотное с учетом W; учет влияния Fe, Ni и Cu.

Экстракционно-фотометрический с 2-нитрозо-1-нафтолом.	СО—66—82	Стали и чугуны	0,01—0,4	Разложение кислотное с учетом W, для чугунов — доплавление. Учет влияния Fe, Mn, Ni.
		Бор		
Фотометрический с кармином; с 1,1′-дианитримидом с Н-резорцином	КП—103—86	Стали и сплавы на никелевой основе	0,001—0,030	Разложение кислотное. Отделение сопутствующих компонентов.
Экстракционно-фотометрический в виде комплекса тетрафторбората с метиленовым голубым	СО—21—82	Стали и сплавы на никелевой основе	0,001—0,02	Разложение кислотное. Учет влияния Ti>1% и Mo>2%.
		Железо		
Титриметрический бихроматный	КП—61—85	Сплавы на никелевой основе	0,5—12,0	Разложение кислотное с учетом W. Отделение от Cr, Cu, Ni и Co аммиаком, после окисления Cr. Учет влияния V.
Фотометрический с о-фенантролином	КП—21—85	Сплавы на никелевой основе	0,20—3,0	Разложение кислотное с учетом W. Отделение сопутствующих компонентов.

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
		Мышьяк		
Фотометрический в виде мышьяково-молибдеиового комплекса, восстаиовлеиие аскорбииовой кислотой.	КП—55—85	Стали и чугуиы	0,001—0,25	Разложеиие кислотиое. Отделеиие As дистилляцией.
		Азот		
Титриметрический с дистилляцией в виде аммиака	СО—51—82	Стали углеродистые и иизколегироваииые	0,002—0,5	Разложеиие кислотиое. Учет влияиия Si>0,5%.
	СО—76—82	Стали легироваииые	0,013—0,5	Разложеиие кислотиое и мокрое сплавлеиие.
Амперометрический	СО—109—84	Стали углеродистые и иизколегироваииые	0,002—0,015	Разложеиие кислотиое
	СО—106—84	Стали легироваииые	0,04—0,20	
Фотометрический с реактивом Несслера	СО—108—84	Стали углеродистые и иизколегироваииые	0,002—0,015	Разложеиие кислотиое — отделение N методом Кьельдаля

		Магний		
Фотометрнческий с тнтановым желтым	СО—49—82	Чугуиы	0,06—0,2	Разложение кислотное. Отделение Fe экстракцией; Mn, Cu, Pb н Al — ДДК Na.
Атомно-абсорбцнонный	КП—52—85	Чугуны	0,04—0,20	Разложенне кнслотиое с доплавленнем
	КП—96—86	Сплавы на ннкелевой основе	0,001—0,0025	Разложенне кислотное с учетом W. Отделеине сопутствующих компонентов.
		Бериллий		
Гравиметрнческнй в внде пнрофосфата бернллня	СО—14—82	Сплавы на ннкелевой основе	2,0—3,0	Разложенне кислотное. Осаждеиие в прнсутствнн трнлона Б.
Спектрофотометрическнй с бернллоном	СО—13—82	Сплавы иа никелевой основе	2,0—3,0	То же
		Церий		
Амперометрическнй	СО—16—82	Стали и сплавы на ннкелевой основе	0,010—0,050	Разложенне кислотное с учетом W н Nb. Отделенне сопутствующнх компонентов.
		Цирконий		
Фотометрический с арсеназо III	СО—17—82	Стали углеродистые и низколегнрованные	0,035—0,35	Разложеиие кислотное с доплавлением. Учет влняння Fe (III).

Продолжение

Метод	Номер аттестата	Материал	Диапазон измерений, %	Примечание
1	2	3	4	5
		Цинк		
Полярографический	КП—94—86	Стали	0,0003—0,002	Разложенне кнслотное с учетом W. Отделенне Zn методом ионообмениой хроматографии
		Олово		
Полярографический и ннверсионио-вольтамперметрический	КП—92—86	Стали	0,0006—0,010	Разложеиие кислотное. Sn отделяют иа Be $(OH)_2$.
		Селен		
Полярографнческий	КП—53—85	Стали	0,05—0,40	Разложеиие кислотиое. Отделение сопутствующих компонентов.
		Свинец		
Полярографический	КП—70—85	Стали	0,05—0,4	Разложение кислотное. Отделеине Pb методом иоиообмеиной хроматографин.

Приложение 9 КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ T-КРИТЕРИЯ (ОДНОСТОРОННИЙ КРИТЕРИЙ)

Объем выборки N	Уровень значимости α		Объем выборки N	Уровень значимости α		Объем выборки N	Уровень значимости α		Объем выборки N	Уровень значимости α	
	0,05	0,01		0,05	0,01		0,05	0,01		0,05	0,01
	Значение $\sigma_к$ известно						Значение $\sigma_к$ известно				
3	1,74	2,215	14	2,59	3,07	3	1,15	1,15	14	2,37	2,66
4	1,94	2,43	15	2,62	3,10	4	1,46	1,49	15	2,41	2,71
5	2,08	2,57	16	2,64	3,12	5	1,67	1,75	16	2,44	2,75
6	2,18	2,68	17	2,67	3,15	6	1,82	1,94	17	2,48	2,79
7	2,27	2,76	18	2,69	3,17	7	1,94	2,10	18	2,50	2,82
8	2,33	2,83	19	2,71	3,19	8	2,03	2,22	19	2,53	2,85
9	2,39	2,88	20	2,73	3,21	9	2,11	2,32	20	2,56	2,88
10	2,44	2,93	21	2,75	3,22	10	2,18	2,41	21	2,58	2,91
11	2,48	2,97	22	2,77	3,24	11	2,23	2,48	22	2,60	2,94
12	2,52	3,01	23	2,78	3,26	12	2,29	2,55	23	2,62	2,96
13	2,56	3,04	24	2,80	3,27	13	2,33	2,61	24	2,64	2,99

Приложение 10 КОЭФФИЦИЕНТЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОВЕРКЕ ГИПОТЕЗЫ О НОРМАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА С ПОМОЩЬЮ W-КРИТЕРИЯ

i	Значении γ_{N-i} прн N, рввном						
	5	6	7	8	9	10	11
1	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5739	0,5601
2	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291	0,3315
3		0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141	0,2260
4				0,0561	0,0947	0,1224	0,1429
5						0,0399	0,0695

i	Значении γ_{N-i} прн N, равном						
	12	13	14	15	16	17	18
1	0,5475	0,5359	0,5251	0,5150	0,5056	0,4963	0,4886
2	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306	0,3290	0,3273	0,3253

Продолжение

i	Значения γ_{N-i} при N, равном						
	12	13	14	15	16	17	18
3	0,2347	0,2412	0,2640	0,2495	0,2521	0,2540	0,2553
4	0,1586	0,1707	0,1802	0,1878	0,1939	0,1988	0,2027
5	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353	0,1447	0,1524	0,1587
6	0,0303	0,0539	0,0727	0,0880	0,1005	0,1109	0,1197
7			0,0240	0,0433	0,0593	0,0725	0,0837
8					0,0196	0,0359	0,0496
9							0,0163

i	Значения γ_{N-i} при N, равном						
	19	20	21	22	23	24	25
1	0,4808	0,4734	0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450
2	0,3232	0,3211	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069
3	0,2561	0,2565	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543
4	0,2059	0,2085	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148
5	0,1641	0,1686	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822
6	0,1271	0,1334	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539
7	0,0932	0,1013	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283
8	0,0612	0,0711	0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046
9	0,0303	0,0422	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823
10		0,0140	0,0263	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610
11				0,0122	0,0228	0,0321	0,0403
12						0,0107	0,0200

Приложение 11 КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ W-КРИТЕРИЯ

Объем выборки N	Уровень значимости α				Объем выборки N	Уровень значимости α			
	0,1	0,05	0,02	0,01		0,1	0,05	0,02	0,01
5	0,806	0,762	0,715	0,686	16	0,906	0,887	0,863	0,844
6	0,826	0,788	0,743	0,713	17	0,910	0,892	0,869	0,851
7	0,838	0,803	0,760	0,730	18	0,914	0,897	0,874	0,858
8	0,851	0,818	0,778	0,749	19	0,917	0,901	0,879	0,863
9	0,859	0,829	0,791	0,764	20	0,920	0,905	0,884	0,868
10	0,869	0,842	0,806	0,781	21	0,923	0,908	0,888	0,873
11	0,876	0,850	0,817	0,792	22	0,926	0,911	0,892	0,878
12	0,883	0,859	0,823	0,805	23	0,928	0,914	0,895	0,881
13	0,889	0,866	0,837	0,814	24	0,930	0,916	0,898	0,884
14	0,895	0,874	0,846	0,825	25	0,931	0,918	0,901	0,888
15	0,901	0,881	0,855	0,835					

ние
53
27
87
97
37
96
63
5
450
069
543
148
822
539
283
046
823
610
403
200

α
0,01
0,844
0,851
0,858
0,863
0,868
0,873
0,878
0,881
0,884
0,888

СПРАВОЧНИК | МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ